Zur Kenntnis der Reaktionsweisen von π-Cyclopentadienyl-Metall-Verbindungen der IV., V. und VI. Nebengruppe mit verschiedenen Komplexliganden

von

Hermann Brandl

aus Ansbach

1967

1967 ⅈ 260

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535706_0007

Zur Kenntnis der Reaktionsweisen von π-Cyclopentadienyl-Metall-Verbindungen der IV., V. und VI. Nebengruppe mit verschiedenen Komplexliganden

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg

zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von

Hermann Brandl
aus Ansbach

Als Dissertation genehmigt
von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 19. Juli 1967
Dekan: Universitäts-Professor Dr. K. Brodersen
1. Berichterstatter: Universitäts-Professor Dr. H. Behrens
2. Berichterstatter: Universitäts-Professor Dr. K. Brodersen

Meinen lieben Eltern, meiner lieben Tante
und meiner lieben Frau

Die vorliegende Arbeit wurde am
Institut für Anorganische Chemie
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg
unter Leitung von
Herrn Professor Dr. Helmut Behrens
ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer,
Herrn Professor Dr. Helmut Behrens,
bin ich für die vielen wertvollen Anregungen, für die großzügige Förderung meiner Arbeit, sowie für das mir stets entgegengebrachte Wohlwollen zu größtem Dank verpflichtet.

Für die Diskussion der IR-Spektren danke ich
Herrn Dr. E. Lindner.

Inhaltsverzeichnis

Allgemeiner Teil — Seite

Einleitung 1

I) Substitutionsreaktionen an Dicyclopentadienylverbindungen des Chroms und Vanadins... 8

1. Umsetzungen von $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Cr$ mit N-Liganden und KCN in flüssigem NH_3 8

2. Umsetzungen von Cyclopentadienyl-Komplexen des Vanadins mit N- und P-Liganden, sowie mit KCN in flüssigem NH_3 11

3. Diskussion der Ih-Spektren 18

II) Substitutionsreaktionen an Titan-π-Komplexen. 21

III) Substitutionsreaktionen an Dicyclopentadienyl-zirkon-dichlorid 31

IV) Diskussion der Ih-Spektren der Titan- und Zirkon-Verbindungen 34

Experimenteller Teil

I) Arbeitsmethodik 47

II) Darstellung der Ausgangssubstanzen 48

III) Substitutionsreaktionen an Dicyclopentadienylverbindungen des Chroms und Vanadins .. 51

1. Umsetzungen von $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Cr$ mit N-Liganden und KCN in flüssigem NH_3 51

2. Umsetzungen von Cyclopentadienyl-Komplexen des Vanadins mit N- und P-Liganden, sowie mit KCN in flüssigem NH_3 53
a) Umsetzungen von $(\pi\text{-}C_5H_5)_2V$ mit N-Liganden 53
b) Umsetzungen von $(\pi\text{-}C_5H_5)V(CO)_4$ mit N-Liganden 56
c) Umsetzungen von $(C_6H_6)_2V$ mit N-Liganden. 58
d) Umsetzungen von $(\pi\text{-}C_5H_5)V(CO)_4$ mit P-Liganden 60
IV) Substitutionsreaktionen an Titan-π-Komplexen.. 62
1. Umsetzungen von $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Ti(CO)_2$ 62
a) Darstellung von $Ti(phen)_3$ 62
b) Darstellung von $Ti(tripy)_2$ 62
2. Umsetzungen von $(\pi\text{-}C_5H_5)_2TiCl_2$ 63
a) Darstellung von $(\pi\text{-}C_5H_5)Ti(bipy)Cl_2$ 63
b) Darstellung von $Ti(phen)_2Cl_2$ 64
c) Darstellung von $Ti(tripy)Cl_2$ 65
V) Substitutionsreaktionen an $(\pi\text{-}C_5H_5)_2ZrCl_2$ 66
a) Darstellung von $Zr(phen)_3Cl_2$ 66
b) Darstellung von $Zr(tripy)_2Cl_2$ 67

Zusammenfassung 68

A L L G E M E I N E R T E I L

Durch den Austausch der beiden Cyclopantadienylringe gegen N- und P—Liganden im Dicyclopentadienyl-nickel, $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Ni$, ist es erstmalig gelungen, zu neuen, bzw. bereits bekannten Nickel(0)-Komplexen zu gelangen. So konnten Behrens und Meyer[1] zeigen, daß mit den N-Heterocyclen Bipyridyl(2,2')(bipy), 1,10-Phenanthrolin(phen) und Tripyridyl(2,2',2'')(tripy) die Nickel(0)-Verbindungen $Ni(bipy)_2$, $Ni(phen)_2$ und $Ni(tripy)_2$ unter relativ milden Reaktionsbedingungen gebildet werden. Mit P-Liganden, wie Triphenylphosphin(PPh_3), 1,2-Bis-(diphenylphosphin)äthan(DP) und 1,1,1-Tris(diphenylphosphinmethylen)äthan(TP) entstehen in entsprechender Weise die Komplexe $Ni(PPh_3)_4$, $Ni(DP)_2$ und $Ni(TP)_2$. Kurz zuvor hatten Olechowsky, McAlister und Clark[2] durch Umsetzung von $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Ni$ mit Triphenylphosphit, sowie Kruck[3] und Nixon[4] mit Trifluorphosphin die totalsubstituierten Elementkomplexe $Ni\left[P(OC_6H_5)_3\right]_4$ bzw. $Ni(PF_3)_4$ dargestellt. Sämtliche auf diesem Wege erhaltenen Verbindungstypen sind mit $Ni(CO)_4$ isoelektronisch und daher tetraedrisch konfiguriert. Bemerkenswerterweise fungieren die an sich dreizähnigen Liganden tripy und TP hierbei nur zweizähnig.

---

1) H. Behrens und K. Meyer, Z. Naturforschg. 21b, 489(1966)
2) J.R. Olechowsky, C.G. McAlister und R.F. Clark, Inorg. Chem. 4, 246(1965).
3) Th. Kruck und K. Baur, in H. Behrens und K. Meyer, Z. Naturforschg. 21b, 489(1966)
4) J.F. Nixon, Chem. Comm. 1966, 34

Diese Arbeiten erschlossen insofern neue Möglichkeiten für die Chemie der Komplexverbindungen von Metallen in niederen Oxydationsstufen, als seit der Entdeckung des Ferrocens $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Fe$ durch Pauson und Kealy[5] vergeblich versucht worden war, die Cyclopentadienylreste durch andere Gruppen, wie 1,10-Phenanthrolin oder CO (letzteres sogar unter 150 atm Druck) zu substituieren. Tatsächlich liegt im Ferrocen ein außerordentlich stabiles Molekül vor, in dem das zentrale Eisen(+II)-Ion mit je sechs π-Elektronen der beiden parallel zueinander liegenden Cyclopentadienylringe sechs oktaedrisch gerichtete Valenzen bildet und damit Kryptonkonfiguration erreicht.
Nach dieser grundlegenden Entdeckung konnten von fast allen Übergangselementen Cyclopentadienyl-Metall-Komplexe dargestellt werden, die, wie das Ferrocen, die in Abb. 1 wiedergegebene "Sandwich-Struktur" besitzen.

Abb. 1 $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Fe$

Vor dieser eingangs beschriebenen, grundlegend neuen Synthese von Metall(0)-Komplexen, haben sich zahlreiche Arbeiten bereits mit deren Darstellung, insbesondere von denen der VI. Nebengruppe befaßt.

---

5) P.L. Pauson und T.J. Kealy, Nature (London) 168, 1039(1951)

Eine Stabilisierung dieser anormal niedrigen Oxydationsstufe ist nicht nur durch CO und CN^-, sondern auch durch andere ein-, zwei- und dreizähnige Liganden möglich, die, wie das CO in der Lage sind, Doppelbindungen zum Metall auszubilden.

Derartige Verbindungen konnten bisher auf folgenden Wegen zugänglich gemacht werden:

1. Durch direkte Umsetzung von Metall und Ligand,
2. durch Reduktion von Metallkomplexen höherer Oxydationsstufen,
3. durch Disproportionierung von Metallkomplexen mittlerer Oxydationsstufen,
4. durch Oxydation von Metallkomplexen negativer Oxydationsstufen, und
5. durch Substitution von Metall(O)-Komplexen.

Da sich die vorliegende Arbeit ausschließlich mit Substitutionsreaktionen an Cyclopentadienyl-, Aromaten-, bzw. gemischten Cyclopentadienyl-CO-Komplexen befaßt, soll hier nur auf die zuletzt genannte Methode näher eingegangen werden.

Besonders geeignet erwiesen sich für Substitutionsreaktionen speziell die Metallcarbonyle, in denen die betreffenden Metalle ja bereits die Oxydationsstufe O einnehmen. So werden z.B. in den Hexacarbonylen der Chromgruppe durch koordinativ ein-, zwei- und dreizähnigen Liganden, wie Aminen[6-13], Phosphinen[14,15], Phosphiten, Arsinen, Stibinen[16-18], aber auch Thioäthern[19], Cyaniden[20] und Isonitrilen[21,22] ein, zwei, bzw. drei Molekeln CO ersetzt und dabei Penta-, Tetra- und Tricarbonylverbindungen der allgemeinen Formeln

$M(CO)_5L$, $M(CO)_4L_2$, bzw. $M(CO)_4D$, $M(CO)_3L_3$ bzw. $M(CO)_3DL$, bzw. $M(CO)_3T$ (L = Mono-, D = Di- und T = Trisubstituent) erhalten.

Aber nicht nur die Hexacarbonyle der VI. Nebengruppe können erfolgreich für die Synthese neuer Metall(0)-Verbindungen herangezogen werden, sondern auch die mit diesen Carbonylen isoelektronischen Metall-Aromaten-Komplexe, z.B. $(C_6H_6)_2Cr$ und $(Mes)_2Cr$ (Mes = Mesitylen), die sich nach Versuchen von Behrens und Meyer[23] mit dem dreizähnigen Tripyridyl(2,2',2'')(tripy) zu oktaedrisch konfiguriertem $Cr(tripy)_2$ umsetzen.

---

6) H. Behrens und N. Harder, Chem. Ber. 97, 426(1964)
7) J. Chatt, F.A. Hart und H.R. Watson, J. chem. Soc. (London) 1962, 2537
8) W. Hieber und F. Mühlbauer, Z. anorg. allg. Chem. 221, 337(1935)
9) A. Lüttringhaus und W. Kullik, Tetrahedron Letters (London) 10, 13(1959)
10) W. Strohmeier und K. Gerlach, Z.Naturforschg. 15b, 413(1960)
11) E.W. Abel, M.A. Bennett und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. (London) 1959, 2323
12) M.H.B. Stiddard, J. chem. Soc. (London) 1962, 4712
13) M.H.B. Stiddard, J. chem. Soc. (London) 1963, 765
14) W. Hieber und J. Peterhans, Z.Naturforschg. 14b, 462(1959)
15) J. Chatt und H.R. Watson, J. chem. Soc. (London) 1961, 4980
16) T.A. Magee, C.N. Matthews, T.S. Wang und J.H. Wotiz, J. Amer. chem. Soc. 83, 3200(1961)
17) T.A. Magee, C.N. Matthews und J.H. Wotiz, J. Amer. chem. Soc. 81, 2273(1959)
18) H.L. Nigam, R.S. Nyholm und M.H.B. Stiddard, J. chem. Soc. (London) 1960, 1803
19) F.A. Cotton und F. Zingales, Inorg. Chem. 1, 145(1962)
20) H. Behrens und J. Vogl, Chem. Ber. 96, 2220(1963)
21) W. Hieber und D.v.Pigenot, Chem. Ber. 89, 616(1959)
22) W. Hieber und E. Böckly, Z. anorg. allg. Chem. 262, 344(1950)

Ähnliche Reaktionen haben Catt und Watson[24] mit ditertiären Phosphinen und Kruck[25] mit Trifluorphosphin durchgeführt und dabei die ebenfalls oktaedrisch konfigurierten Metall(0)-Komplexe $Mo(DP)_3$, bzw. $Cr(PF_3)_6$ erhalten.

Im Gegensatz zu den Carbonylen der VI. Gruppe zeigt die Chemie des $V(CO)_6$ bei weitem nicht diese Vielfalt an Reaktionen und Verbindungstypen. Seit der Entdeckung des $V(CO)_6$ im Jahre 1959[26,27] sind nur wenige Substitutionsprodukte beschrieben worden und zwar ausschließlich Tetracarbonylverbindungen des Typs $V(CO)_4L_2$ (L = einzähniger Ligand). Dies ist darauf zurückzuführen, daß $V(CO)_6$ ähnlich wie $Mn_2(CO)_{10}$, $Fe(CO)_5$ und $Co_2(CO)_8$ mit den meisten N-, P-, O- und S-Liganden bevorzugt Disproportionierungsreaktionen eingeht, wobei im allgemeinen salzartige Verbindungen mit komplexen V(+II)-Kation und $\left[V(CO)_6\right]^-$-Anionen gebildet werden. Während Hieber und Mitarbeiter[28], sowie Werner[29] durch Umsetzungen von $V(CO)_6$ mit Triphenylphosphin(PPh_3), bzw. Triphenylarsin($AsPh_3$) Verbindungen

---

23) H. Behrens, K. Meyer und A. Müller, Z.Naturforschg. 20b, 74(1965)
24) J. Chatt und H.R. Watson, Nature(London) 189, 1003(1961)
25) Th. Kruck und W. Lang, Angew. Chem. 76, 592(1964)
26) G. Natta, R. Ercoli, F. Calderazzo, A. Alberola, P. Corradini und G. Allegra, Rend. Acc. Naz. Lincei 27, 107(1959)
27) L.R. Pruett und J.E. Wyman, Chem. & Ind. 1960, 119
28) W. Hieber, J. Peterhans und E. Winter, Chem. Ber. 94, 2572(1961)
29) R.P.M. Werner, Z.Naturforschg. 16b, 477(1961)

des Typs $V(CO)_4(PPh_3)_2$, bzw. $V(CO)_4(AsPh_3)_2$ erhalten haben, gelang es neuerdings Behrens und Lutz[30], sogar drei, bzw. vier Molekeln CO durch 1,1,1-Tris(diphenylphosphinmethylen)-äthan(TP), bzw 1,2-Bis(diphenylphosphin)äthan(DP) unter Bildung von $V(CO)_3TP$ und $V(CO)_2(DP)_2$ zu substituieren. Weiterhin konnten Behrens und Lutz[31,32] feststellen, daß diese phosphinsubstituierten Vanadincarbonylderivate durch Umsetzung mit N-Heterocyclen, wie bipy, phen und tripy in hervorragender Weise zur Synthese der oktaedrisch konfigurierten Vanadin(0)-Komplexe $V(bipy)_3$, $V(phen)_3$ und $V(tripy)_2$ geeignet sind, die von Herzog und Mitarbeitern[33-35] nur auf reduktivem Wege dargestellt werden konnten.

Der erste Teil der vorliegenden Arbeit soll sich mit der Darstellung verschiedener Chrom(0)- und Vanadin(0)- bzw. Vanadin(+I)-Komplexe aus Dicyclopentadienyl-chrom $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Cr$, bzw. Dicyclopentadienyl-vanadin $(\pi\text{-}C_5H_5)_2V$, Cyclopentadienyl-vanadin-tetracarbonyl $(\pi\text{-}C_5H_5)V(CO)_4$ und Dibenzol-vanadin(0) $(C_6H_6)_2V$ befassen. Weiterhin soll das Verhalten des $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Cr$ bzw. $(\pi\text{-}C_5H_5)_2V$ gegenüber Lösungen von KCN in flüssigem NH_3 untersucht werden.

---

30) H. Behrens und K. Lutz, Z. anorg. allg. Chem. 1967 im Erscheinen

31) K. Lutz, Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg 1967

32) H. Behrens, H. Brandl und K. Lutz, Z.Naturforschg. 22b, 99(1967)

33) S. Herzog, Z. anorg. allg. Chem. 294, 160(1958)

34) S. Herzog und U. Grimm, Z. Chem. 4, 32(1964)

35) S. Herzog und H. Aul, Z. Chem. 6, 344(1966)

In der IV. Nebengruppe nimmt die Vielfalt der Synthesemöglichkeiten von Metall(0)-Komplexen weiterhin stark ab. Bisher konnten lediglich vom Titan und Zirkon die beider Elementkomplexe $Ti(bipy)_3$ und $Zr(bipy)_3$ durch Reduktion von $TiCl_4$ bzw. $ZrCl_4$ mit Li_2bipy dargestellt werden[36-38]. Deshalb soll sich der zweite Teil dieser Arbeit mit der Frage beschäftigen, ob durch Substitution von C_5H_5-Resten in Cyclopentadienylverbindungen des Titans und Zirkons, wie in der VIII., VI. und V. Nebengruppe, neue Metallkomplexe niederer Oxydationsstufen mit N-Liganden zugänglich gemacht werden können.

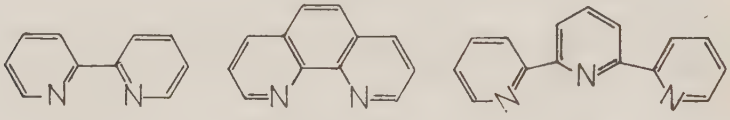
---

36) S. Herzog und R. Taube, Angew. Chem. 70, 469(1958)
37) S. Herzog und R. Taube, Z. anorg. allg. Chem. 306, 159(1960)
38) S. Herzog und H. Zühlke, Z.Naturforschg. 15b, 466(1960)

I. Substitutionsreaktionen an Dicyclopentadienyl-verbindungen des Chroms und Vanadins

1. Umsetzungen von $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Cr$ mit N-Liganden und KCN in flüssigem NH_3

Wie Untersuchungen von Behrens und Meyer[23] gezeigt haben, lassen sich im Dibenzol-chrom(0) $(C_6H_6)_2Cr$ die beiden Benzolkerne nicht durch Bipyridyl(2,2')(bipy) und 1,10-Phenanthrolin(phen), wohl aber durch Tripyridyl(2,2';2'') (tripy)(Abb. 2) unter Bildung von $Cr(tripy)_2$ austauschen.



bipy phen tripy

Abb. 2

Dagegen wird im π-Cyclopentadienyl-chrom-benzol$(\pi\text{-}C_5H_5)Cr(C_6H_6)$, in dem das Metall die formale Oxydationsstufe +I aufweist, sowohl das Benzol, als auch der C_5H_5-Rest außerordentlich leicht durch die obengenannten N-Heterocyclen unter Bildung von $Cr(bipy)_3$, $Cr(phen)_3$ und $Cr(tripy)_2$ substituiert[39].

---

39) K. Meyer, Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg, 1966

Im Anschluß an diese Untersuchungen soll nun das Verhalten des reinen π-Cyclopentadienyl-chroms $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Cr$[40,41] gegenüber diesen N-Liganden untersucht werden.

Das scharlachrote, äußerst luftempfindliche, paramagnetische $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Cr$ besitzt eine dem Ferrocen analoge "Sandwich-Struktur" mit der formalen Oxydationsstufe +II im Metall (siehe Abb. 1).

Die Reaktionen dieser Verbindung mit bipy, phen und tripy in Cyclohexan beginnen bereits bei Raumtemperatur, wobei gemäß:

$$(\pi\text{-}C_5H_5)_2Cr + 3bipy \xrightarrow{60^\circ} \underset{\text{schwarz}}{Cr(bipy)_3} + 2\{C_5H_5\cdot\}$$

$$(\pi\text{-}C_5H_5)_2Cr + 3phen \xrightarrow{60^\circ} \underset{\text{schwarz}}{Cr(phen)_3} + 2\{C_5H_5\cdot\}$$

$$(\pi\text{-}C_5H_5)_2Cr + 2tripy \xrightarrow{60^\circ} \underset{\text{schwarz}}{Cr(tripy)_2} + 2\{C_5H_5\cdot\}$$

unter Eliminierung der beiden C_5H_5-Reste die von Herzog und Mitarbeitern[42-45] bzw. Behrens und Anders[46] auf anderen Wegen (reduktiv bzw. durch Substitution von $Cr(CO)_6$) dargestellten, oktaedrisch gebauten Chrom(0)-Komplexe, $Cr(bipy)_3$, $Cr(phen)_3$ und $Cr(tripy)_2$ entstehen.

---

40) E.O. Fischer und W. Hafner, Z. Naturforschg. 8b, 444(1953)
41) F.A. Cotton und G. Wilkinson, Z.Naturforschg. 9b, 417(1954)
42) S. Herzog und W. Schön, Z. anorg. allg. Chem. 297, 323(1958)
43) S. Herzog und R. Taube, Z. Chem. 2, 208(1962)
44) S. Herzog und K.C. Renner, Chem. Ber. 92, 874(1959)
45) S. Herzog und H. Aul, Z. Naturforschg. 15b, 617(1960)
46) H. Behrens und U. Anders, Z. Naturforschg. 19b, 767(1964)

Diese intramolekularen Redoxreaktionen, bei denen der jeweils eliminierte C_5H_5-Rest, bzw. seine Folgeprodukte, nicht nachgewiesen werden konnten, verlaufen bei 60° quantitativ. Die erhaltenen Verbindungen sind, wie erwartet, diamagnetisch und ihre IR-Spektren mit denen der auf anderen Wegen erhaltenen Komplexe identisch. Während bei den Umsetzungen von $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Cr$ mit den N-Heterocyclen Reduktion des Metalls erfolgt, bleibt die Oxydationsstufe +II des Chroms bei den Reaktionen mit Lösungen von KCN in flüssigem NH_3 erhalten, wobei gemäß:

$$(\pi\text{-}C_5H_5)_2Cr + 6KCN \xrightarrow[fl.NH_3]{-10^\circ} \underset{\text{grün, unlösl.}}{K_4\left[Cr(CN)_6\right]} + \underset{\text{löslich}}{2KC_5H_5}$$

bereits bei -10° grünes Hexacyanochromat(+II) und KC_5H_5 gebildet werden, die auf Grund ihrer unterschiedlichen Löslichkeit in flüssigem NH_3 leicht getrennt werden können. Das erhaltene $K_4\left[Cr(CN)_6\right]$ weist die erwartete, charakteristische ν_{CN}- -Valenzfrequenz bei 2017 cm^{-1} auf und zeigt einen Paramagnetismus von 3,2 B.M., wie er bereits früher bei dieser Verbindung gefunden worden ist[47].

Das Verhalten von $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Cr$ gegenüber Lösungen von KCN in flüssigem NH_3 kann damit den Reaktionen des Ferrocens, Kobaltocens und Nickelocens an die Seite gestellt werden, bei denen ebenfalls die entsprechenden Hexacyano-, bzw. Tetracyanometallate(+II) neben KC_5H_5 gebildet werden[48].

---

47) Linus Pauling, Die Natur der Chemischen Bindung, Verlag Chemie(1962)

48) W. Aquila, Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg 1967

Hierbei ist eine charakteristische Zunahme der Reaktionsfähigkeit vom Eisen, Kobalt und Nickel zum Chrom zu beobachten. Zweifelsohne ist die Umsetzung von $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Cr$ mit KCN in flüssigem NH_3 eine elegante und einfache Methode zur Darstellung von reinem, kristallwasserfreiem $K_4[Cr(CN)_6]$.

2. Umsetzungen von Cyclopentadienyl-Komplexen des Vanadins mit N- und P-Liganden, sowie mit KCN in flüssigem NH_3

In der gleichen Weise, wie sich $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Cr$ mit den N-Heterocyclen bipy, phen und tripy umsetzt, verlaufen auch die Reaktionen des analog strukturierten, tiefvioletten schwarzen, erstmalig von Fischer und Hafner[49] dargestellten $(\pi\text{-}C_5H_5)_2V$ mit diesen Liganden in Cyclohexan zwischen 120° und 170°, gemäß:

$$(\pi\text{-}C_5H_5)_2V + 3\text{bipy} \xrightarrow{170^\circ} \underset{\text{violett}}{V(\text{bipy})_3} + 2\{C_5H_5\cdot\}$$

$$(\pi\text{-}C_5H_5)_2V + 3\text{phen} \xrightarrow{150^\circ} \underset{\text{schwarzgrün}}{V(\text{phen})_3} + 2\{C_5H_5\cdot\}$$

$$(\pi\text{-}C_5H_5)_2V + 2\text{tripy} \xrightarrow{120^\circ} \underset{\text{schwarz}}{V(\text{tripy})_2} + 2\{C_5H_5\cdot\}$$

Nach ein- bis zweitägiger Reaktionsdauer erhält man die oktaedrisch gebauten Verbindungen $V(bipy)_3$, $V(phen)_3$ und $V(tripy)_2$, die den geforderten Paramagnetismus, entsprechend

---

49) E. O. Fischer und W. Hafner, Z. Naturforschg. 9b, 503 (1954)

einem ungepaarten Elektron, aufweisen und sich in THF als Nichtelektrolyte erweisen, in praktisch quantitativen Ausbeuten. Sie sind mit den von Herzog und Mitarbeitern[33-35] auf reduktivem Wege, bzw. Behrens und Mitarbeitern[31,32] durch Substitution gewonnenen Verbindungen identisch und zeigen gegenüber den freien Liganden im IR-Spektrum eine Verschiebung der Absorptionsbanden in den langwelligen Bereich.

Auf Grund der Ergebnisse, die die Umsetzungen der Dicyclopentadienyl-Verbindungen des Nickels, Kobalts, Eisens und Chroms mit Lösungen von KCN in flüssigem NH_3 gezeigt haben, war zu erwarten, daß $(\pi\text{-}C_5H_5)_2V$ in analoger Weise gemäß:

$$(\pi\text{-}C_5H_5)_2V + 6KCN \xrightarrow[fl.NH_3]{60^\circ} \underset{\text{gelb,unlösl.}}{K_4\left[V(CN)_6\right]} + \underset{\text{löslich}}{2KC_5H_5}$$

zu Hexacyanovanadat(+II) reagiert.

Auch hier stimmt das IR-Spektrum (ν_{CN^-} : 2076 cm^{-1}) und der gemessene Paramagnetismus (3,91 B.M.) in vollem Umfang mit den Erwartungen überein.

Im Gegensatz zu $(\pi\text{-}C_5H_5)_2V$ sind in dem diamagnetischen, orange gefärbten und in organischen Lösungsmitteln gut löslichen π-Cyclopentadienyl-vanadin-tetracarbonyl $(\pi\text{-}C_5H_5)V(CO)_4$[49], in dem das Vanadin die Oxydationszahl +I besitzt und dessen Struktur in Abb. 3 wiedergegeben ist, zahlreiche Substitutionsreaktionen durchgeführt worden, wobei stets partieller oder auch vollständiger Ersatz der CO-Gruppen erfolgt, ohne daß der C_5H_5-Rest hierbei eliminiert wird.

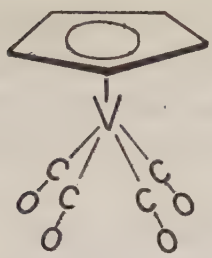


Abb. 3 Struktur des $(\pi\text{-}C_5H_5)V(CO)_4$

So haben vor kurzem Tsumura und Hagihara[50] darüber berichtet, daß $(\pi\text{-}C_5H_5)V(CO)_4$ mit Triphenylphosphin(PPh_3) bei der Einwirkung von UV-Licht die Tricarbonylverbindung $(\pi\text{-}C_5H_5)V(CO)_3(PPh_3)$ bildet. Weiterhin konnten Fischer, Kögler und Kuzel[51] zeigen, daß sich 2 CO-Molekeln verhältnismäßig leicht unter dem Einfluß von UV-Licht durch Diene, wie z.B. Cyclohexadien 1,3 oder auch Butadien, unter Bildung von $(\pi\text{-}C_5H_5)V(CO)_2C_6H_8$, bzw. $(\pi\text{-}C_5H_5)V(CO)_2C_4H_6$ substituieren lassen.

Ein Ersatz aller 4 CO-Gruppen gelingt nach Holm, King und Stone[52] mit Dimethyldisulfid, wobei der interessante Komplex $\left[(\pi\text{-}C_5H_5)V\right]_2(CH_3S)_4$ entsteht. In der gleichen Weise erfolgt auch die Substitution der 4 CO-Moleküle durch das Cycloheptatrienylium-Kation unter Bildung von $(\pi\text{-}C_5H_5)V(\pi\text{-}C_7H_7)$[53].

---

50) R. Tsumura und N. Hagihara, Bull. Chem. Soc.(Japan) 38,(11), 1901-5(1965)

51) E.O. Fischer, H.P. Kögler und P. Kuzel, Chem. Ber. 93, 3006(1960)

52) R.H. Holm, R. B. King und F.G.A. Stone, Inorg. Chem. 2, 219(1963)

Während bei diesen Reaktionen die C_5H_5-Gruppe nicht angegriffen wird, ist es auf der anderen Seite möglich, den C_5H_5-Rest nach Friedel-Crafts zu acylieren, wobei Verbindungen des Typs $(R\text{-}C_5H_4)V(CO)_4$ ($R = COCH_3$, COC_2H_5) erhalten werden[54].

In diesem Zusammenhang erscheint es daher bemerkenswert, daß bei der Umsetzung des $(\pi\text{-}C_5H_5)V(CO)_4$ mit bipy, phen und tripy bei 150°-120° in Cyclohexan nicht nur genau 4 Mol CO/Mol $(\pi\text{-}C_5H_5)V(CO)_4$ freigesetzt werden, sondern auch der C_5H_5-Rest eliminiert wird:

$$(\pi\text{-}C_5H_5)V(CO)_4 + 3bipy \xrightarrow{150^\circ} V(bipy)_3 + 4CO + \{C_5H_5\cdot\}$$

$$(\pi\text{-}C_5H_5)V(CO)_4 + 3phen \xrightarrow{150^\circ} V(phen)_3 + 4CO + \{C_5H_5\cdot\}$$

$$(\pi\text{-}C_5H_5)V(CO)_4 + 2tripy \xrightarrow{120^\circ} V(tripy)_2 + 4CO + \{C_5H_5\cdot\}$$

Im übrigen sei erwähnt, daß sich auch Dibenzol-vanadin(0)[55] mit bipy, phen und tripy bei Temperaturen zwischen 120° und 190° in Cyclohexan zu $V(bipy)_3$, $V(phen)_3$ und $V(tripy)_2$ umsetzt:

$$(C_6H_6)_2V + 3bipy \xrightarrow{190^\circ} V(bipy)_3 + 2C_6H_6$$

$$(C_6H_6)_2V + 3phen \xrightarrow{190^\circ} V(phen)_3 + 2C_6H_6$$

$$(C_6H_6)_2V + 2tripy \xrightarrow{120^\circ} V(tripy)_2 + 2C_6H_6$$

---

53) R.B. King und F.G.A. Stone, J. Amer. chem. Soc. 81, 5263(1959)

54) R. Riemschneider, Monatshefte f. Chemie 91, 305(1960)

55) E.O. Fischer und H.P. Kögler, Chem. Ber. 90, 250(1957)

Diese Reaktionsweise der N-Heterocyclen weicht somit in charakteristischer Weise von derjenigen der ditertiären Phosphine ab, die sich nach Versuchen von Chatt und Watson[24,56] mit $(C_6H_6)_2V$ nicht umsetzen.

Zum Unterschied von $(C_6H_6)_2V$ setzt sich $(\pi\text{-}C_5H_5)V(CO)_4$ jedoch mit zweizähnigen P-Liganden, wie z.B. 1,2-Bis-(diphenylphosphin)äthan(DP) bei 120° in Benzol um, wobei bereits nach 12 Stunden quantitativ $(\pi\text{-}C_5H_5)V(CO)_2DP$ entsteht, das sich aus der benzolischen Lösung mit Petroläther in Form langer, tiefroter, luftempfindlicher Nadeln ausfällen läßt:

$$(\pi\text{-}C_5H_5)V(CO)_4 + DP \xrightarrow{120^\circ} (\pi\text{-}C_5H_5)V(CO)_2DP + 2CO$$

Auf Grund der kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmung und des IR-Spektrums, ergibt sich für die diamagnetische Verbindung die in Abb. 4 wiedergegebene Struktur.
Im übrigen entsteht dieser Komplex auch bei niedrigerer Temperatur, wenn man die Ausgangsprodukte in benzolischer Lösung mit UV-Licht bestrahlt.

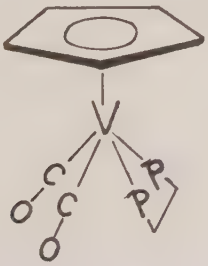


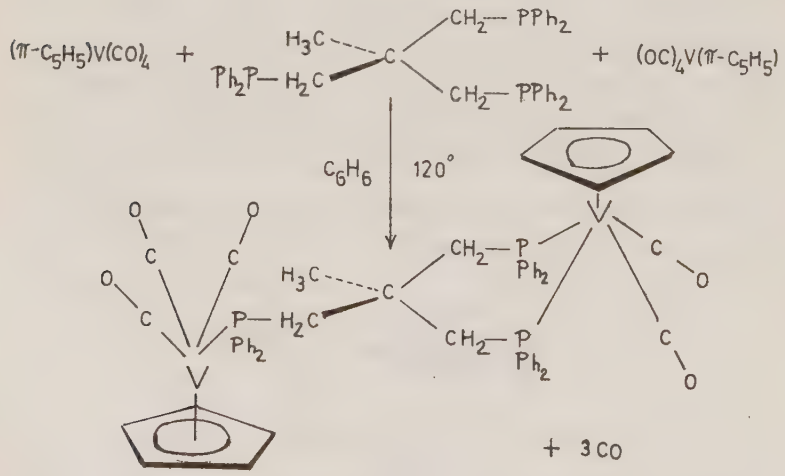
Abb. 4 Struktur des $(\pi\text{-}C_5H_5)V(CO)_2DP$

56) J. Chatt und H.R. Watson, Proc. Chem. Soc. 243, (1960)

Nachdem $(\pi\text{-}C_5H_5)V(CO)_4$ mit ein- und zweizähnigen P-Liganden unter Substitution von einer bzw. zwei CO-Gruppen zu reagieren vermag, ist es weiterhin von Interesse, auch das Verhalten des tritertiären Phosphins 1,1,1-Tris-(diphenylphosphinmethylen)äthan (TP) gegenüber diesem gemischten Cyclopentadienyl-CO-Komplex zu untersuchen, nachdem dieser Ligand ein-, zwei- und dreizähnig fungieren kann.

Bringt man $(\pi\text{-}C_5H_5)V(CO)_4$ mit diesem P-Liganden im Molverhältnis 2:1 zur Umsetzung, so werden insgesamt 1,5 Mol CO/Mol $(\pi\text{-}C_5H_5)V(CO)_4$ freigesetzt.

Im Sinne des folgenden Schemas:



reagiert das tritertiäre Phosphin gleichzeitig ein- und zweizähnig, was einerseits durch das IR-Spektrum, in dem

die ν_{CO}-Valenzschwingungen für die Di- und Tricarbonylstufe auftreten und andererseits durch die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung erwiesen wird. Daß hierbei kein Verbindungsgemisch vorliegt, geht auch daraus hervor, daß die Umstzung mit CH_3J negativ verläuft. Würde der dreizähnige P-Ligand koordinativ ungesättigt sein, so müßte bei der Zugabe von CH_3J zur benzolischen Lösung das entsprechende, schwerlösliche Phosphoniumsalz ausgefällt werden können.

Die diamagnetische, kryptonkonfigurierte, luftempfindliche, leuchtend rote, zweikernige Verbindung ist in Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Methylenchlorid, THF und Aceton leicht, in Wasser und Petroläther schwer löslich.

3. Diskussion der IR-Spektren

Die IR-Spektren der beiden Substitutionsverbindungen des $(\pi\text{-}C_5H_5)V(CO)_4$, $(\pi\text{-}C_5H_5)V(CO)_2DP$ und $(\pi\text{-}C_5H_5)(OC)_3V(TP)V(CO)_2(\pi\text{-}C_5H_5)$ (DP = 1,2-Bis(diphenylphosphin)äthan, TP = 1,1,1-Tris(diphenylphosphinmethylen)äthan) setzen sich entsprechend der drei verschiedenen, an das Vanadin gebundenen Ligandentypen C_5H_5, DP bzw. TP und CO, aus drei Teilen zusammen, die den jeweiligen Schwingungen der Liganden zuzuordnen sind. Da die Kopplungen der einzelnen Liganden über das Vanadinatom relativ gering sind, lassen sich die Spektren annähernd nach der Methode der lokalen Symmetrie diskutieren. Für den C_5H_5V-Rest kann somit C_{5v}-Symmetrie angenommen werden, d.h., es sollten insgesamt 9 IR-aktive $(4A_1 + 5E_1)$ Grundschwingungen zu erwarten sein.
In Tabelle 1 sind die im Bereich von 4000-600 cm^{-1} (fest/KBr) aufgenommenen Banden, die auf das Vorliegen des C_5H_5-Restes zurückzuführen sind, angegeben. Ihre Frequenzzuordnung erfolgte nach Gesichtspunkten von Fritz[57], bzw. Lippincott[58].

---

57) H.P. Fritz, Adv. Organometallic Chem. 1, 239(1964) und die dort zitierte Literatur.

58) I.J. Hyams, R.T. Bailey und E.R. Lippincott, Spectrochim. Acta 23A, 273(1967) und die dort zitierte Literatur.

In beiden Verbindungen fällt auf, daß die Bande bei ca. 1115 cm^{-1} intensitätsschwach und kurzwellig verschoben auftritt, was auf einen polaren Anteil der Ring-Vanadin-Bindung schließen läßt. In Übereinstimmung damit ist die entartete(E_1) γ(C-H)-Deformationsschwingung gegenüber derjenigen des (π-C_5H_5)$V(CO)_4$ langwellig verschoben.

Da die Ring-Vanadin-Deformations(E_1)- und Valenzschwingungen(A_1) von (π-C_5H_5)$V(CO)_2$DP und (π-C_5H_5)$(OC)_3V$(TP)$V(CO)_2$(π-C_5H_5) im langwelligen Infrarot liegen, sind die beiden Frequenzen in Tabelle 1 nicht mit aufgenommen.

Außerdem treten in den genannten Spektren die charakteristischen Absorptionen der Di- und Triphosphin-Liganden auf. Während die Ring - C-C-Valenzschwingungen erwartungsgemäß lagekonstant bleiben, sind die substituentenabhängigen ν_1 und ν_2 δ-C_6H_5-Absorptionen gegenüber den nicht koordinierten Phosphinen nur wenig nach kurzen Wellen verschoben, entsprechend einer geringen Vanadin-Phosphor $d\pi$ - $d\eta$-Wechselwirkung. In Einklang damit absorbieren die C-O-Valenzschwingungen außerordentlich langwellig, weil die CO-Gruppen praktisch die gesamte negative Ladung des Zentralatoms übernehmen. Die Diphosphinverbindung zeigt zwei, diejenige mit Triphosphin einmal zwei und einmal drei ν_{CO}-Banden, womit bewiesen ist, daß das tritertiäre Phosphin (TP) gleichzeitig als ein- und zweizähniger Ligand fungiert.

Tabelle 1 IR-Absorptionsspektren in cm^{-1} von (π-C_5H_5)V(CO)$_2$DP und (π-C_5H_5)(OC)$_3$V(TP)V(CO)$_2$(π-C_5H_5)

(π-C_5H_5)V(CO)$_2$DP		Zuordnung	(π-C_5H_5)(OC)$_3$V$_{(TP)}$ (π-C_5H_5)(OC)$_2$V		Zuordnung
----*	(A_1)	ν_s(C-H)	----*	(A_1)	ν_s(C-H)
3130* ss	(E_1)	ν_{as}(C-H)	----*	(E_1)	ν_{as}(C-H)
3050 s		ν(C-H)	3070 s 3050 ss		ν(C-H) arom.
2940 ss-s			2940 s		
1864,5** sst		ν_s(C-O)	2900 ss 2860 ss		ν(C-H) aliphat.
1787** sst		ν_{as}(C-O)			
----*	(E_1)	ν_{as}(C-C) (verdeckt)	1945 m 1870 sch 1844 sst		ν_s(C-O) ν_s(C-O) ν_{as}(C-O) } νV(CO)$_3$
1117* ss	(A_1)	ν_s(C-C)			
1094 s-m		ν_1 P-C_6H_5	1827 sch 1766 st		ν_s(C-O) ν_{as}(C-O) } νV(CO)$_2$
1000* sch	(E_1)	δ (C-H)[a]			
----	(A_1)	γ (C-H)[b]	----*	(E_1)	ν_{as}(C-C) (verdeckt)
798* sch	(E_1)		1115* ss	(A_1)	ν_s(C-C)
742 m		γ (C-H)[b]	1087 s		ν_1 P-C_6H_5
696 st		ν_2 P-C_6H_5	1000* s	(E_1)	δ (C-H)[a]
684 m		ϕ (C-C)[c]	----*	(A_1)	γ (C-H)[b]
617 s-m		α (C-C-C)[d]	----*	(E_1)	
			741 m		γ (C-H)[b]
			696 m 680 m		ν_2 P-C_6H_5 und ϕ (C-C)[c]
			618 s		α (C-C-C)[d]

Bei Annahme von "local symmetry" C_{5v} für den C_5H_5V-Rest

a) "inplane" C-H-Deformationsschwingung

b) "out of plane" C-H-Deformationsschwingung

c) "out of plane" Ring-Deformationsschwingung

d) "inplane" Ring-Deformationsschwingung

* Diese Absorptionen sind auf das Vorliegen von Cyclopentadien zurückzuführen

** Lösung in CH_2Cl_2

II. Substitutionsreaktionen an Titan-π-Komplexen

Im Gegensatz zur V.-VIII. Nebengruppe ist die Zahl der bisher dargestellten Metall(0)-Komplexe in der IV. Nebengruppe relativ gering. Verbindungen wie $Ti(CH_3)_4$[59] können nicht als Titan(0)-Verbindungen angesprochen werden, da in ihnen reine σ-Bindungen vorliegen. Sie setzen sich zwar mit bipy und phen unter Bildung von $Ti(CH_3)_4$ bipy bzw. $Ti(CH_3)_4$phen[60] um, doch ist in keinem Fall ein vollständiger oder partieller Ersatz der vier Methylgruppen möglich. Insbesondere ist es bisher nicht gelungen, reine Titan-Kohlenoxid-Verbindungen zu isolieren, vielmehr konnten nur gemischte Cyclopentadienyl-CO-Komplexe des Titans zugänglich gemacht werden, wie z.B. $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Ti(CO)_2$[61], in dem das Titan die formale Oxydationsstufe +II aufweist und dessen Struktur in Abb. 5 wiedergegeben ist.

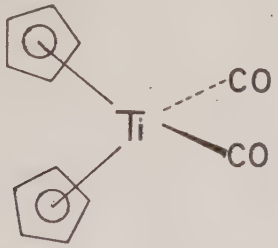


Abb. 5 $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Ti(CO)_2$

59) H.J. Berthold und G. Groh, Z. anorg. allg. Chem. 319, 230(1963)
60) K.-H. Thiele und J. Müller, Z. Chem. 4, 273(1964)
61) J.G. Murray, J. Amer. chem. Soc. 83, 1287(1961)

Die einzigen bisher bekannten Elementkomplexe der IV. Nebengruppe, $Ti(bipy)_3$ und $Zr(bipy)_3$, konnten von Herzog und Mitarbeitern[37,38] durch Reduktion von $TiCl_4$ bzw. $ZrCl_4$ mit Li_2bipy dargestellt werden. Hierbei handelt es sich um echte Metall(0)-Komplexe, da die d-Elektronen des betreffenden Zentralatoms in die antibindenden π-Orbitale des Liganden unter Bildung von d_π-p_π-Bindungen abgegeben werden. Weiterhin gelang es Herzog und Taube[37], mit überschüssigem Li_2bipy, die beiden Verbindungen $Li\left[Ti(bipy)_3\right]$, bzw. $Li\left[Zr(bipy)_3\right]$[38] zu erhalten, in denen die Metalle sogar die formal negative Oxydationsstufe -I aufweisen.

Nachdem es, wie oben dargelegt, durch Umsetzung von $(\pi\text{-}C_5H_5)_2V$ bzw. $(\pi\text{-}C_5H_5)V(CO)_4$ gelungen war, mit bipy, phen und tripy die entsprechenden Vanadin(0)-Verbindungen $V(bipy)_3$, $V(phen)_3$ und $V(tripy)_2$ darzustellen, war es nun von Interesse, diesen präparativen Weg auch beim Titan anzuwenden, um hierbei zu den bisher noch unbekannten Komplexen $Ti(phen)_3$ und $Ti(tripy)_2$ zu gelangen. Nachdem die Struktur des $(C_5H_5)_2Ti$[62] noch nicht eindeutig aufgeklärt werden konnte, erscheint es zweckmäßig, für die Versuche das Dicyclopentadienyl-titandicarbonyl $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Ti(CO)_2$ heranzuziehen, das in dieser Hinsicht vollständig gesichert ist.

Setzt man diese Verbindung mit phen und tripy bei 160° im Einschlußrohr in Cyclohexan um, so werden unter Eli-

---

62) A.K. Fischer und G. Wilkinson, J. inorg. nucl. Chem. 2, 149(1956)

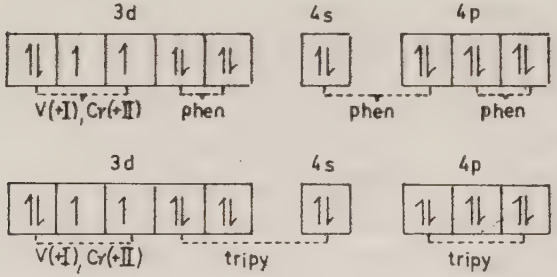
minierung von 2 Mol CO/Mol $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Ti(CO)_2$ die neuen Elementkomplexe $Ti(phen)_3$ bzw. $Ti(tripy)_2$ gemäß:

$$(\pi\text{-}C_5H_5)_2Ti(CO)_2 + 3phen \xrightarrow{160^\circ} \underset{\text{violettschwarz}}{Ti(phen)_3} + 2CO + 2\{C_5H_5\cdot\}$$

$$(\pi\text{-}C_5H_5)_2Ti(CO)_2 + 2tripy \xrightarrow{160^\circ} \underset{\text{schwarz}}{Ti(tripy)_2} + 2CO + 2\{C_5H_5\cdot\}$$

in praktisch quantitativen Ausbeuten gebildet.
Die beiden Verbindungen sind in Benzol und THF nur sehr mäßig mit violetter bzw. dunkelgrüner Farbe löslich, weshalb kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen nicht durchgeführt werden können. Die Lösungen sind außerordentlich luftempfindlich, im Gegensatz zu den festen Verbindungen, die sich in dieser Hinsicht als relativ beständig erweisen. Die IR-Spektren der beiden Komplexe zeigen gegenüber den freien Liganden stets eine Verschiebung der Absorptionsbanden nach längeren Wellen. Weiterhin konnte gezeigt werden, daß speziell die sehr verdünnten Lösungen in THF keinerlei elektrische Leitfähigkeit besitzen.
Von besonderem Interesse ist naturgemäß die Frage nach dem magnetischen Verhalten der beiden Verbindungen, die nicht, wie zunächst erwartet paramagnetisch, sondern diamagnetisch sind. Dies steht in Übereinstimmung mit Messungen von Herzog und Taube[37], die für das $Ti(bipy)_3$ ebenfalls Diamagnetismus nachweisen konnten. Die von diesen beiden Autoren gegebene Begründung[37] kann sinngemäß auch auf das $Ti(phen)_3$ und $Ti(tripy)_2$ übertragen werden. Für $Ti(bipy)_3$, $Ti(phen)_3$ und $Ti(tripy)_2$ sollte

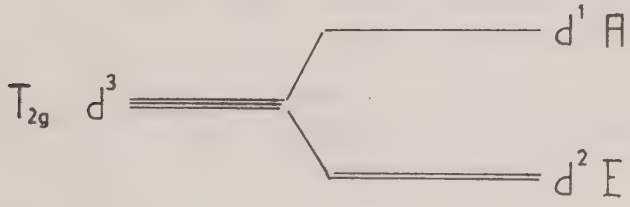
man, da diese oktaedrisch konfigurierten Verbindungen mit den entsprechenden V(+I)- bzw. Cr(+II)-Komplexen isoelektronisch sind, im Sinne des folgenden "valence-bond"-Schemas, einen Paramagnetismus entsprechend zwei ungepaarten Elektronen erwarten.



Im Falle des Titan(0) muß man annehmen, daß die Entartung der drei $d_{(\pi)}$-Zustände aufgehoben ist und sie unterschiedliche Energie besitzen. Liegt z.B. einer der Zustände energetisch genügend höher als die übrigen zwei, so wird dieser bei einer d^4-Konfiguration nicht besetzt und es resultiert Diamagnetismus.

Der grundlegend mögliche Entartungsgrad der am Zentralatom vorhandenen Elektronenzustände läßt sich exakt aus Symmetriebetrachtungen bestimmen. Von den Eigenfunktionen gleicher Nebenquantenzahl des Zentralatoms können nur solche entartet sein, die identische Symmetrieeigenschaften besitzen, d.h., sich unter Deckoperationen der Symmetriegruppe des Komplexes ineinander transformieren.

Die gruppentheoretische Analyse ergibt für einen Komplex MeX_6 mit Oktaedersymmetrie (O_h), daß die für die Ausbildung von σ-Bindungen nicht in Frage kommenden drei $d_{(\pi)}$-Zustände <u>eine</u> Funktionsfamilie bilden, die zur irreduziblen Darstellung T_{2g} gehören, und deshalb entartet sein müssen. Die Trisbipyridyl- bzw. -phenanthrolin-Komplexe besitzen jedoch infolge der Zweizähnigkeit der Bipyridyl- bzw. Phenanthrolinmoleküle trigonal-trapezoedrische Symmetrie (D_3). Daraus resultiert die Zugehörigkeit der drei $d_{(\pi)}$-Funktionen zu zwei Funktionsfamilien entsprechend den irreduziblen Darstellungen A_1 und E, und es besteht grundsätzlich die Möglichkeit, daß infolge der trigonalen Störung der Oktaedersymmetrie eine mehr oder weniger große Aufspaltung nach folgendem Schema eintritt:
Ist die Aufspaltung relativ gering, so gilt die Hundsche Regel für alle drei Zustände und für den Fall einer d^4-Konfiguration ergibt sich der zwei ungepaarten Elektronen entsprechende "normale" Paramagnetismus (Cr(II) und V(I)). Ist die trigonale Störung dagegen genügend stark, so wird der Energieunterschied der Spaltterme relativ groß, die vier Elektronen besetzen den zweifach entarteten tieferen Term E und es resultiert <u>Diamagnetismus</u>: Ti(O).



Nachdem vom Titan auch Cyclopentadienyl-Halogenid-Komplexe, z.B. das rote, diamagnetische $(\pi\text{-}C_5H_5)_2TiCl_2$ [63] bekannt sind (Abb. 6), in dem das Metall die Oxydationsstufe +IV besitzt, erschien es sinnvoll, die Umsetzungen mit bipy, phen und tripy auch auf diese Verbindung auszudehnen.

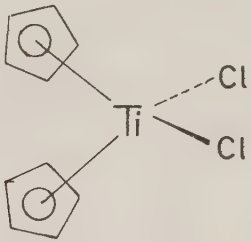


Abb. 6 $(\pi\text{-}C_5H_5)_2TiCl_2$

Auf Grund der bisherigen Erfahrungen ist zu erwarten, daß bei der Eliminierung einer C_5H_5-Gruppe Reduktion zu Ti(+III), im Falle des Ersatzes von zwei C_5H_5-Resten Reduktion zu Ti(+II) erfolgt.
Entsprechende Versuche haben ergeben, daß mit Bipyridyl(2,2') gemäß:

$$(\pi\text{-}C_5H_5)_2TiCl_2 + \text{bipy} \xrightarrow{160^\circ} \underset{\text{dunkelblaugrün}}{(\pi\text{-}C_5H_5)Ti(\text{bipy})Cl_2} + \{C_5H_5\cdot\}$$

bei 160° in Benzol nur ein C_5H_5-Rest durch bipy ersetzt wird, während mit den stärkeren Liganden 1,10-Phenanthrolin und Tripyridyl(2,2',2'') bei 160° im gleichen Lösungsmittel beide aromatischen Gruppen durch die N-Liganden ausgetauscht werden:

---

63) G. Wilkinson und J.M. Birmingham, J. Amer. chem. Soc. 76, 4281(1954)

$(\pi\text{-}C_5H_5)_2TiCl_2$ + 2phen $\xrightarrow{160^\circ}$ $Ti(phen)_2Cl_2$ + 2$\{C_5H_5\cdot\}$
violettschwarz

$(\pi\text{-}C_5H_5)_2TiCl_2$ + tripy $\xrightarrow{160^\circ}$ $Ti(tripy)Cl_2$ + 2$\{C_5H_5\cdot\}$
schwarz

$(\pi\text{-}C_5H_5)Ti(bipy)Cl_2$ zeigt den für Titan(+III) zu fordernden Paramagnetismus, entsprechend einem ungepaarten Elektron. Aus dem IR-Spektrum geht eindeutig hervor, daß sich die beiden Chloratome in cis-Stellung befinden (Abb. 7).

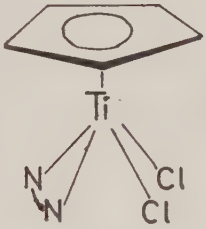


Abb. 7 $(\pi\text{-}C_5H_5)Ti(bipy)Cl_2$

Auf Grund der sehr starken Absorptionsbande bei 315 cm^{-1}, die einer Chlorbrücke zugeordnet werden kann, ist anzunehmen, daß $(\pi\text{-}C_5H_5)Ti(bipy)Cl_2$ nicht monomer, sondern dimer vorliegt (Abb. 8),

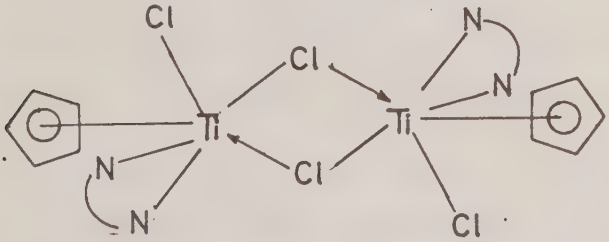


Abb. 8

was auch mit der Schwerlöslichkeit in fast allen Lösungsmitteln in vollem Einklang steht. Eine Titan-Titan-Wechselwirkung ist jedoch auf Grund des magnetischen Moments nicht anzunehmen.

Auch im $Ti(phen)_2Cl_2$ und im $Ti(tripy)Cl_2$ stehen, wie aus Abb. 9 und 10 hervorgeht, die Chloratome in cis-Stellung, wobei sich einerseits eine oktaedrische und andererseits eine trigonal-bipyramidale Anordnung der Liganden um das Zentralatom ergibt:

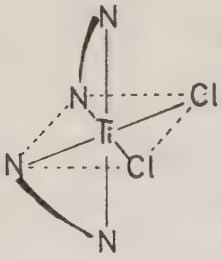
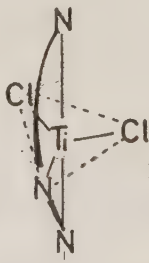


Abb. 9 $Ti(phen)_2Cl_2$



Punktgruppe C_{2v}

Abb. 10 $Ti(tripy)Cl_2$

Nachdem, wie im $(\pi\text{-}C_5H_5)Ti(bipy)Cl_2$, ebenfalls bei 320 bzw. 325 cm^{-1} jeweils eine für eine Ti-Cl-Ti-Brückenbindung charakteristische, sehr breite und intensitätsstarke Bande auftritt, liegt die Vermutung nahe, daß beide Verbindungen polymer strukturiert sind, was auch durch die Schwerlöslichkeit in sämtlichen organischen polaren und unpolaren Lösungsmitteln unterstützt wird.

Im Sinne von Abb. 11 läßt sich für $Ti(phen)_2Cl_2$ eine tetragonal-antiprismatische Struktur diskutieren,

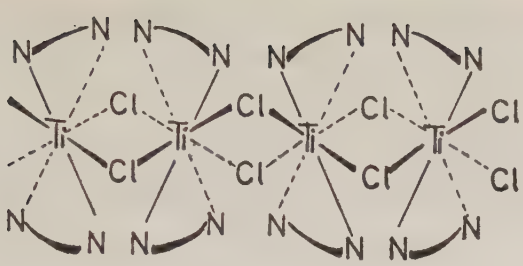


Abb. 11

in der eine weitgehende Spinabsättigung der ungepaarten d-Elektronen erfolgt, wie aus dem gemessenen Paramagnetismus von 1,2 B.M. hervorgeht. Dieser stimmt im übrigen mit demjenigen des vor kurzem von Fowles und Lester[64] auf einem grundlegend anderen Weg dargestellten $Ti(phen)Cl_2$ überein.

In analoger Weise würde sich für das schwarze $Ti(tripy)Cl_2$ - unter der Voraussetzung, daß hierbei der N-Ligand dreizähnig fungiert - ein tetragonal-bipyramidaler Bau ergeben (Abb. 12).

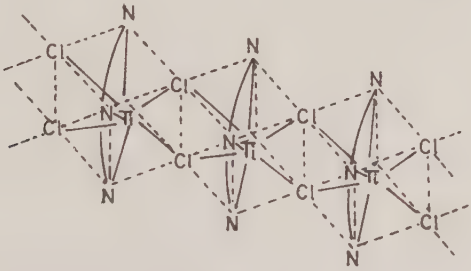


Abb. 12

64) G.W.A. Fowles und T.E. Lester, Chem. Comm. 1, 47(1967)

Das magnetische Moment von 2,71 B.M. weist auf zwei ungepaarte Elektronen hin, wie sie für das zweiwertige Titan normalerweise zu erwarten sind. Allerdings ist es bisher nicht möglich, das unterschiedliche magnetische Verhalten von $Ti(phen)_2Cl_2$ und $Ti(tripy)Cl_2$ zu erklären.

III. Substitutionsreaktionen an Dicyclopentadienyl-zirkon-dichlorid

Nachdem es im Falle des $(\pi\text{-}C_5H_5)_2TiCl_2$ gelungen war, die Cyclopentadienylreste unter Reduktion des Metalls zu substituieren, lag es nahe, diese Reaktion auch auf die analoge Zirkonverbindung zu übertragen. $(\pi\text{-}C_5H_5)_2ZrCl_2$[63], dessen Struktur derjenigen des $(\pi\text{-}C_5H_5)_2TiCl_2$ entspricht (Abb. 6), ist einer der wenigen Zirkonkomplexe, die bisher zur Synthese neuer zirkonorganischer Verbindungen herangezogen worden sind. So konnten Samuel und Setton[65], sowie Reid, Shannon, Swan und Wailes[66] die Verbindung $\left[(\pi\text{-}C_5H_5)_2ZrCl\right]_2O$ darstellen, in der die beiden Zirkonatome über eine Sauerstoffbrücke verknüpft sind. Bei der Umsetzung dieses Komplexes mit Aluminiumtriäthyl erhielt Surtees[67] das erste Methylderivat des Zirkons der Zusammensetzung $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Zr(CH_3)Cl$.

Während $(\pi\text{-}C_5H_5)_2ZrCl_2$ mit bipy selbst bei 260° nicht reagiert, erweisen sich die beiden N-Liganden phen und tripy auch in diesem Fall als wesentlich stärkere Komplexbildner. So bildet sich mit phen bei 170° in Benzol $Zr(phen)_3Cl_2$, das in Form schöner, dunkelrot-schwarzer Kristalle ausfällt:

---

65) E. Samuel und R. Setton, Compt. Rend. 254, 308(1962) idem. 256, 443(1963)

66) A.F. Reid, J.S. Shannon, J.M. Swan und P.C. Wailes, Austral. J. Chem. 18, 173(1965)

67) J.R. Surtees, Chem. Comm. 567(1965)

$(\pi\text{-}C_5H_5)_2ZrCl_2 + 3phen \xrightarrow{170^\circ} Zr(phen)_3Cl_2 + 2\{C_5H_5\cdot\}$

Mit tripy erhält man in entsprechender Weise bei 230° im gleichen Lösungsmittel das tiefschwarze $Zr(tripy)_2Cl_2$ in 60-70%-iger Ausbeute:

$(\pi\text{-}C_5H_5)_2ZrCl_2 + 2tripy \xrightarrow{230^\circ} Zr(tripy)_2Cl_2 + 2\{C_5H_5\cdot\}$

Im Gegensatz zum Titan ist das Zirkon in diesen Verbindungen mit 3 Molekülen phen bzw. 2 Molekülen tripy koordiniert.

Das verhältnismäßig luftbeständige $Zr(phen)_3Cl_2$ ist in Methanol mit tiefroter Farbe relativ leicht, in Äthanol und Wasser dagegen nur wenig löslich und weist in dem zuerstgenannten Lösungsmittel eine Leitfähigkeit von $156{,}2\,\Omega^{-1}cm^2Mol^{-1}$ auf, während im $Zr(tripy)_2Cl_2$ Leitfähigkeitsmessungen auf Grund der geringen Löslichkeit in allen Lösungsmitteln nicht möglich waren. Dieses Ergebnis deutet darauf hin, daß das $Zr(phen)_3Cl_2$ in Lösung in oktaedrisch konfigurierte $[Zr(phen)_3]^{2+}$-Ionen und Cl^- dissoziiert, während im festen Zustand auf Grund der bei 304 cm^{-1} auftretenden ν(Zr-Cl)-Schwingung eine Zr-Cl-Bindung mit starkem ionischen Anteil wahrscheinlich wird. Hierbei wäre das Zirkon achtfach koordiniert, wobei durch das Auftreten einer Zr-Cl-Bande nur eine trans-Anordnung der beiden Cl-Atome in Frage kommt (Abb. 13). Daß die Verbindung durch die Lösung nicht zerstört wird, geht aus dem IR-Spektrum eindeutig hervor, in dem nach dem Abdampfen des Methanols die ν(Zr-Cl)-Schwingung ebenfalls wieder

bei 304 cm^{-1} erscheint. Ein IR-spektroskopischer Vergleich in methanolischer Lösung ist nicht möglich, da das Methanol im langwelligen Bereich eine zu große Eigenabsorption zeigt und die Verbindung nur in diesem Lösungsmittel die nötige Löslichkeit aufweist.

Die gleiche Struktur dürfte auch für das $Zr(tripy)_2Cl_2$ gelten, in dessen IR-Spektrum die ν(Zr-Cl)-Bande bei 330 cm^{-1}(fest/KBr) auftritt (Abb. 14).

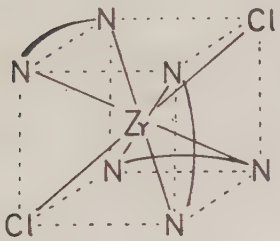


Abb. 13 $Zr(phen)_3Cl_2$

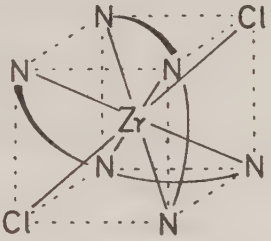


Abb. 14 $Zr(tripy)_2Cl_2$

IV. Diskussion der IR-Spektren der Titan- und Zirkon-Verbindungen

1. IR-spektroskopische Untersuchungen an 1,10-Phenanthrolin-Komplexen des Titans und Zirkons

Im Spektrum des 1,10-Phenanthrolins treten neben den deutlich zu erkennenden C-H-Valenzschwingungen im Bereich von ca. 1630 bis 1420 cm^{-1} zahlreiche Absorptionen auf, die vor allem für die C-C- und C-N-Valenzschwingungen des carbocyclischen und heterocyclischen Ringsystems verantwortlich sind (Tabelle 2).

Die starke Bande bei 841 cm^{-1} besitzt einen Satelliten bei 813 cm^{-1} und wird der "out-of-plane" C-H-Deformationsschwingung der zwei Wasserstoffatome des carbocyclischen Rings, diejenige bei 735 cm^{-1} der "out-of-plane" C-H-Deformationsschwingung der zwei identischen Gruppen von jeweils drei Wasserstoffatomen des heterocyclischen Rings zugeordnet[68].

Eine weitere Absorption mittlerer Intensität bei 703 cm^{-1} wird der asymmetrischen "out-of-plane" Ring-Deformationsschwingung zugeschrieben, während die Bande bei 620 cm^{-1} der "in-plane" Ring-Deformationsschwingung entspricht[68].

Infolge der starken Kopplungen, die innerhalb des 1,10-Phenanthrolin-Ringsystems auftreten, ist nur eine empirische Zuordnung der einzelnen Absorptionsbanden möglich.

---

68) A.A. Schilt und R.C. Taylor, J. Inorg. nuclear Chem. 9, 211(1959); J.K. Wilmshurst und H.J. Bernstein, Canad. J. Chem. 35, 1183(1957); L. Corrsin, B.J. Fax und R.C. Lord, J. chem. Physics 21, 1170(1953)

Im völlig ungekoppelten Fall sollten 8 ($4A_1$ + $4B_2$) C-H-, 16 ($9A_1$ + $7B_2$) C-C- bzw. C-N-Valenzschwingungen und 26 ($8A_1$ + $9B_1$ + $9B_2$) Deformationsschwingungen IR-aktiv sein (Punktgruppe C_{2v}).

In den beiden 1,10-Phenanthrolin-Komplexen $Ti(phen)_2Cl_2$ und $Zr(phen)_3Cl_2$ sind, von einigen Ausnahmen abgesehen, praktisch alle Absorptionen gegenüber dem freien 1,10-Phenanthrolin nach kurzen Wellen verschoben; dies fällt besonders bei den charakteristischen C-C- bzw. C-N-Valenzschwingungen sowie bei den C-H-Deformations- und Ringschwingungen auf. Außerdem erscheinen in den Spektren eine ganze Reihe neuer Banden, die auf die Komplexbildung des 1,10-Phenanthrolins mit den Metallen Titan und Zirkon zurückzuführen sind. Die Intensität des Dubletts bei 1505 und 1497 cm^{-1} und der Bande bei 1421 cm^{-1} im freien Liganden geht bei der Komplexierung auffallend stark zurück.

Den umgekehrten Effekt, nämlich ein Absinken fast aller Frequenzen beobachtet man im $Ti(phen)_3$, in dem das Titan die formale Oxydationszahl 0 aufweist.

Während in den Titan(+II)- und Zirkon(+II)-Verbindungen mit jeweils nur zwei 3d-Elektronen pro Metall eine geringere Metall-Stickstoff d_π-p_π-Wechselwirkung vorliegt, wird der Ti-N-Doppelbindungsanteil im $Ti(phen)_3$ infolge der stärker negativen Aufladung des Titans, erhöht.

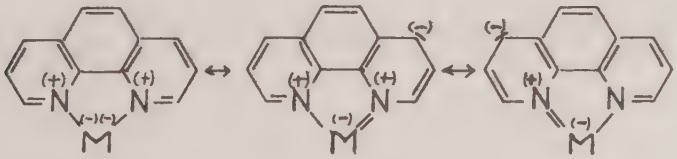


Abb. 15 (a) (b) (c) (M=Ti,Zr)

Für den ersten Fall kommt demnach der mesomeren Grenzformel (a), für den zweiten dagegen (b) bzw. (c) das größere Gewicht zu.

Das Spektrum des $Ti(phen)_2Cl_2$ zeigt bei 320 cm^{-1} weiterhin eine sehr intensive und breite Bande, die für Chlorbrücken charakteristisch ist. Eine transplanare Anordnung der beiden 1,10-Phenanthrolin-Liganden um das Titan fordert zwar ebenfalls eine IR-aktive ν(Ti-Cl), scheidet aber aus sterischen Gründen aus[69,70]; die in einer Ebene gegenüberliegenden Wasserstoffatome würden sich nämlich erheblich stören. Tatsächlich ist bisher auch noch kein Komplex mit transplanarer Anordnung der 1,10-Phenanthrolin-Liganden bekannt. Im monomeren Zustand kommt dem $Ti(phen)_2Cl_2$ somit, analog dem $Ru(phen)_2Cl_2$[70] oder $Pt(bipy)_2J_2$[71] die in Abb. 9 wiedergegebene Struktur zu, in der die beiden Chloratome sich in cis-Stellung befinden.

Im Gegensatz zum $Ru(phen)_2Cl_2$ oder $Pt(bipy)_2J_2$ ist jedoch das $Ti(phen)_2Cl_2$ in allen Lösungsmitteln schwerlöslich; außerdem zeigt es ein anormales magnetisches Verhalten (μ_{eff} = 1,2B.M.), sodaß in gewissem Umfang eine Ti-Ti-Wechselwirkung angenommen werden muß.

---

69) D.A. Buckingham, The Late F.P. Dwyer, H.A. Goodwin und A.M. Sargeson, Austral. J. Chem. 17, 325(1964)

70) S.E. Livingstone und B. Wheelahan, Austral. J. Chem. 17, 219(1964)

71) L.L. Merrit und E.D. Schroeder, Acta Cryst. 9, 801(1956)

In Übereinstimmung mit der im IR-Spektrum auftretenden Bande bei 320 cm^{-1} dürfte demnach eine polymere, tetragonal-antiprismatische Struktur wahrscheinlich werden (Abb. 11). Endgültige Aussagen darüber können jedoch erst nach Röntgenstrukturuntersuchungen gemacht werden.

Die langwellige und nur mittelstarke Absorption bei 304 cm^{-1} im Spektrum des $Zr(phen)_3Cl_2$ weist auf eine endständige Zr-Cl-Valenzschwingung hin; eine Brückenfunktion des Chlors ist nicht anzunehmen, da das Zirkon bereits die Koordinationszahl 8 aufweist. Scheidet eine trans-Anordnung der 1,10-Phenanthrolin-Liganden aus, so läßt sich das in Abb. 13 wiedergegebene Strukturmodell diskutieren.

2. IR-Spektrum des $(\pi\text{-}C_5H_5)Ti(bipy)Cl_2$

Das Spektrum des $(\pi\text{-}C_5H_5)Ti(bipy)Cl_2$ setzt sich aus den Absorptionen der drei an das Titan gebundenen Liganden, C_5H_5, Bipyridyl(2,2')(bipy) und Cl zusammen. Vernachlässigt man in erster Näherung eine Kopplung der verschiedenen Liganden über das Titan, so kann der $(\pi\text{-}C_5H_5)Ti$-Rest nach der Methode der lokalen Symmetrie behandelt werden. Demnach sind 9 IR-aktive $(4A_1 + 5L_1)$ Grundschwingungen zu erwarten, die sich wie folgt aufteilen:

$2\nu(C\text{-}H)$ $(A_1 + E_1)$
$2\nu(C\text{-}C)$ $(A_1 + E_1)$
$1\delta(C\text{-}H)$ (E_1)

2γ(C-H) (A_1 + E_1)

1 Ring-Ti-Deformationsschwingung (E_1)

1 Ring-Ti-Valenzschwingung (A_1)

Mit Ausnahme der symmetrischen γ(C-H)-Valenzschwingung konnten alle Banden aufgefunden und zugeordnet werden (siehe Tabelle 3).

Bezüglich der Lage der Absorptionen des Bipyridyls(2,2')-Liganden im (π-C_5H_5)Ti(bipy)Cl_2 können ähnliche Aussagen gemacht werden wie über diejenigen des 1,10-Phenanthrolins im Ti(phen)$_2Cl_2$. Durch die Komplexbildung werden fast alle Banden, insbesondere die Ring-Valenz- und Deformationsschwingungen gegenüber dem freien Bipyridyl(2,2') nach kurzen Wellen verschoben; außerdem treten bei der Komplexbildung zahlreiche neue Banden auf, die im Bipyridyl(2,2') IR-inaktiv sind. Nach einer Röntgenstrukturuntersuchung[70] liegt das Bipyridyl(2,2') in der trans-Form vor, so daß im freien Liganden nur die Schwingungen der Rasse A_u und B_u IR-aktiv sind (Punktgruppe C_{2h}).

Die bei 315 cm^{-1} erscheinende, starke und breite Absorption deutet wie beim Ti(phen)$_2Cl_2$ auf eine Chlorbrücke hin. Da auch noch endständige ν(Ti-Cl)-Banden vorhanden sind, dürfte zwischen zwei monomeren (π-C_5H_5)Ti(bipy)Cl_2-Molekeln(Abb. 7) eine Dimerisierung eintreten(Abb. 8).

3. IR-Absorptionsmessungen an Tripyridyl(2,2',2'')-Komplexen des Titans und Zirkons

Das Spektrum des Tripyridyls(2,2',2'') ist noch wesentlich bandenreicher als dasjenige des Bipyridyls(2,2'), sodaß innerhalb der Ringe starke Kopplungen anzunehmen sind und ähnlich wie im 1,10-Phenanthrolin und Bipyridyl(2,2') nur eine empirische Zuordnung möglich ist. Die C-H-Valenzschwingungen erscheinen im Bereich von 3078 bis 2920 cm^{-1} und heben sich von den Ring C-C- bzw. C-N-Valenzschwingungen deutlich ab (siehe Tabelle 4). Daran schließen sich die Ring-breathing und "in-plane" C-H-Deformationsschwingungen. Äußerst intensitätsstark, begleitet von zahlreichen Satelliten, tritt die γ(C-H) "out-of-plane" C-H-Deformationsschwingung bei 754 cm^{-1} auf. Die Banden bei 654 und 630 cm^{-1} entsprechen den "out-of-plane" bzw. "in-plane" Ring-Deformationsschwingungen.

In den Verbindungen $Ti(tripy)Cl_2$ und $Zr(tripy)_2Cl_2$ sind nun wieder fast alle Absorptionen des Tripyridyls(2,2',2'') infolge der Oxydationszahl von +II für das Titan und Zirkon nach kurzen Wellen verschoben, sodaß von den möglichen mesomeren Grenzstrukturen der ersteren (a) größere Bedeutung zukommt (Abb.16a).

Abb. 16 (a) (b) (M = Ti,Zr)

$Ti(tripy)Cl_2$ und $Zr(tripy)_2Cl_2$ sind im übrigen den entsprechenden 1,10-Phenanthrolin-Komplexen $Ti(phen)_2Cl_2$ bzw. $Zr(phen)_2Cl_2$ weitgehend an die Seite zu stellen. Dies trifft auch für die Metall-Chlor-Valenzschwingungen zu, die im Falle des Titans sehr stark und breit und beim $Zr(tripy)_2Cl_2$ nur schwach erscheint; erstere weist also wieder auf Ti-Cl-Ti-Brücken hin. Für das monomere $Ti(tripy)Cl_2$ kommt somit eine trigonale Bipyramide in Frage (Funktgruppe C_{2v}) (siehe Abb. 10). Wegen der Schwerlöslichkeit dieser Verbindung, dem etwas zu geringen Magnetismus (μ_{eff} = 2,7? B.M.) und der im Spektrum zu erkennenden Chlorbrücken, liegt vermutlich eine polymere Form vor (siehe Abb. 12), wobei eine Koordinationsstelle unbesetzt bleibt. Das $Zr(tripy)_2Cl_2$ ist analog dem $Zr(phen)_2Cl_2$ gebaut (Abb.14). In diesem Modell stören sich die Tripyridyl(2,2',2'')-Liganden am wenigsten.

Entsprechend der Oxydationszahl 0 des Titans im $Ti(tripy)_2$ sind hier die Absorptionsbanden des Tripyridyls(2,2',2'') analog denjenigen des 1,10-Phenanthrolins im $Ti(phen)_3$ wieder nach langen Wellen verschoben, sodaß infolge der stärkeren Titan-Stickstoff-Rückgabebindung die mesomere Grenzformel (b) der Abb.16 bedeutend größeres Gewicht besitzt.

Tabelle 2 IR-Absorptionsspektren in cm^{-1} von 1,10-Phenanthrolin (phen), $Ti(phen)_2$, $Ti(phen)_2Cl_2$ und $Zr(phen)_3Cl_2$

1,10-Phenanthrolin	$Ti(phen)_2$	$Ti(phen)_2Cl_2$	$Zr(phen)_3Cl_2$	Zuordnung
	3135 ss			
3060 ss	3060 ss	3060 s	3060 s	ν(C-H)
		3030 ss	3042 sch	
		2945 ss	2945 ss	
		2920 ss	2930 ss	
1657 ss				δ(H-O-H)
1620 s	1585 m	1638 sch	1638 sch	Ringschwingungen
1590 s	1525 sch	1628 s	1625 m	
1561 s	1510 st	1595 sch	1595 sch	C-C- und C-N-Valenzschwingungen
		1580 s-m	1583 m-st	
1505			1545 sch	
1497 st	1466 sst	1521 m	1527 m-st	
		1495 s	1496 ss	
		1478 ss	1475 sch	
		1465 ss	1462 m-st	
			1457 sch	
1421 st		1425 m-st	1427 m	
		1418 sch	1424 sch	
1348 s	1368 st,b	1345 s	1378 s	"Ring-breathing" und "in-plane" C-H-Deformationsschwingungen a)
	1323 m	1325 ss	1325 m,b	
			1310 sch	
1219				
1212 ss	1215 sch	1223 s	1275 ss	
	1207 st		1210 sch	
		1197 ss		
		1187 s		
1137 s	1192 st	1143 s	1188 m-st	
1093 s-m	1112 ss	1105 s	1108 ss	
1076 s	1080 s	1092 ss	1095 s	
1034 ss	1040 s-m	1052 ss		
992 s	988 sch	1035 ss	1037 s	
			1020 sch	
963 ss	902 s			
882 s	867 sch	937 ss	915 ss	
878 ss	833 m	900 sch	902 ss	
860				
852 st	800 sch	871 m	870 m	
841 sst	774 st	846 sst	876 sst	γ(C-H) b)
813 s				

1,10-Phenanthrolin	$Ti(phen)_3$	$Ti(phen)_2Cl_2$	$Zr(phen)_3Cl_2$	Zuordnung
784 s-m 767 m		778 sch	780 m	
745 st 735 sst 724 sch	732 m-st	732 sch 725 st	730 st	γ (C-H)[c]
703 m	680 s	683 s-m	685 m	ϕ (C-C)[d]
620 m	---	644 s	647 s-m	α (C-C-C)[e]
409 m		427 s	424 s	
		310 sst,b	304 m,b	ν (Ti-Cl-Ti) und ν (Zr-Cl)

a) "in-plane" C-H-Deformationsschwingung
b) "out-of-plane" C-H-Deformationsschwingung (carbocyclisch)
c) "out-of-plane" C-H-Deformationsschwingung (heterocyclisch)
d) "out-of-plane" Ring-Deformationsschwingung
e) "in-plane" Ring-Deformationsschwingung

Tabelle 3 IR-Absorptionsspektren in cm^{-1} von Bipyridyl(2,2') und (π-C_5H_5)Ti(bipy)Cl_2

Bipyridyl(2,2')	(π-C_5H_5)Ti(bipy)Cl_2	Zuordnung
3082 ss 3060 sch 3050 s 3000 s 2975 ss 2920 ss	≈3100 s	ν(C-H)
	1604 st	Ringschwingungen
1579 st	1600	
1559 st	1572 s	C-C- und C-N-Valenz-
	1565 sch	schwingungen
1508 ss	1497 s	
	1494 sch	
1455 st	1477 m	
	1472 sch	
1415 m-st	1437 sch	
	1364 s	"King-breathing"
	1321 m,sch	und "in-plane" C-H-
	1314 m	Deformationsschwin-
1267 s	1281 ss	gungen
1249 m	1246 s	
1210 s	1228 s	
1136 s-m		
	1176 s-m	
	1161 m	
1087, 1081 m	1104 s	
1064 s-m	1073 ss	
1039 m-st	1059 s	
	1044 ss	
	1013 sch	
993, 989 m	1009 sch	
973 s	978 ss	
	963 ss	
	927 ss	
	912 ss	
893 s	902 ss	
	781 st	
	769, 766 sst	γ(C-H)[c]
757 sst		
741 m	736 m	

Bipyridyl(2,2')	$(\pi\text{-}C_5H_5)Ti(bipy)Cl_2$	Zuordnung
667 s 653 s-m	653 s	ϕ (C-C)[d]
618 m	635 s	α (C-C-C)[e]
	452 ss	ν (Ti-N)?
	426 s	
	315 sst,b	ν (Ti-Cl-Ti)
	275 m,sch	ν (Ti-Cl)
	C_5H_5-	
	------ (A_1)	ν_s (C-H)
	3112 s (E_1)	ν_{as} (C-H)
	1443 st (E_1)	ν_{as} (C-C)
	1128 s (A_1)	ν_s (C-C)
	1019 st (E_1)	δ (C-H) "in-plane" Deformationsschwingung
	827 st (A_1)	γ (C-H) "out-of-plane" Deformationsschwingung
	812 m-st (E_1)	γ (C-H) "out-of-plane" Deformationsschwingung, aufgespalten
	410 ss (E_1)	Ring-Titan-Deformationsschwingung
	363 ss (A_1)	ν (Ring-Ti)
	bei Annahme von "local symmetry" C_{5v} für den C_5H_5Ti-Rest	

Tabelle 4 IR-Absorptionsspektren in cm^{-1} von Tripyridyl(2,2';2'') , $Ti(tripy)Cl_2$, $Zr(tripy)_2Cl_2$ und $Ti(tripy)_2$

Tripyridyl(2,2';2'')	$Ti(tripy)Cl_2$	$Zr(tripy)_2Cl_2$	$Ti(tripy)_2$	Zuordnung
3078 ss	3070 s			
3040 s	3040 sch			ν(C-H)
3002 ss				
2978 ss	2970 ss			
2920 ss				
1579 st	1603 sst			Ringschwingungen C-C- und C-N-Valenzschwingungen
1567 sch				
1563 st	1572 m			
1555 sch				
1466 m	1480 st			
1453 m				
1438 ss				
1420 st	1448 st			
1405 m,sch	1405 ss			
1297 ss	1317 s			"Ring-breathing und "in-plane" C-H-Deformationsschwingungen
1276 s	1293 ss			
1262 m	1243 m			
1144 s-m	1188 s			
	1165 m			
1098 m	1138 ss			
1078 m	1100 s			
1050 ss	1057 s			
1036 s-m	1027 st			
993 s				
986 m	937 s-m			
961 s				
892 ss	897 s			
833 s				
767 sch	828 s			
754 sst	785 sst	777 sst	740 sst	γ(C-H)[c]
740 s-m	778 sch			
734 m	754 ss			
	735 s			
	725 ss			
666 s				

Tripyridyl(2,2',2'')	$Ti(tripy)Cl_2$	$Zr(tripy)_2Cl_2$	$Ti(tripy)_2$	Zuordnung
654 m	683 m	682 st	660 s	ϕ(C-C)[d]
630 m 622 s-m	650 s	645 m	642 s	α(C-C-C)[e]
	390 m	425 s	405 s	
	325 sst,b	330 ss		ν (Ti-Cl-Ti) bzw. ν (Zr-Cl)

ss = sehr schwach, s = schwach, m = mittel, st = stark,
sst = sehr stark, sch = Schulter

Wegen ihrer Schwerlöslichkeit wurden alle Titan- und Zirkon-Komplexe in fest/KBr aufgenommen.

E X P E R I M E N T E L L E R T E I L

I. Arbeitsmethodik

Die Umsetzungen der verschiedenen Metall-Komplexe mit den betreffenden N- und P-Liganden werden in Einschlußrohren durchgeführt. Wird flüssiges NH_3 als Lösungsmittel verwendet, so werden die Reaktionsrohre bis 60° in stählernen Schutzhüllen erhitzt. Wegen der Luftempfindlichkeit der entstehenden Verbindungen wird stets unter Inertgas-Atmosphäre gearbeitet; dies gilt insbesondere für die verwendeten Solventien, die zur Reinigung im N_2-Strom von Feuchtigkeit befreit werden.
Zur Bestimmung eventuell freigesetzten Gases werden die Einschlußrohre an einer Geissler-Pumpe nach Toepler geöffnet; das dabei abgepumpte CO wird in jedem Fall einer üblichen Gasanalyse unterzogen und mit $CuCl/NH_3$ absorbiert. Da das gebildete CO(im Gegensatz zum Arbeiten in flüss. NH_3) nicht mit dem Lösungsmittel reagiert, kann die entstehende Gasmenge sehr genau gemessen werden und als wichtiges Kriterium zur Deutung des Reaktionsverlaufs dienen.
Die Bestimmung von C, H und N erfolgt durch Mikroelementaranalyse, wobei zur Gewährleistung der quantitativen Verbrennung bei Verbindungen mit Alkali bzw. Phosphor ein Zusatz von V_2O_5 unerläßlich ist.
Zur Bestimmung der Metalle müssen die Substanzen im allgemeinen mehrmals mit 30% H_2O_2 abgeraucht oder in der Parr-Bombe aufgeschlossen werden.

Die Chloranalysen erfolgen in allen Fällen potentiometrisch mit n/10-$AgNO_3$.
Die IR-Spektren der beschriebenen Verbindungen werden mit einem IR 7 - Doppelstrahl-Infrarot-Spektralphotometer mit NaCl- und CsJ-Austauschoptik aufgenommen.
Die Bestimmung des Molekulargewichts erfolgt kryoskopisch in Benzol, die Leitfähigkeiten werden in einem Konduktoskop der Firma Lautenschlager, München ermittelt.
Die magnetischen Messungen werden nach Gouy durchgeführt.

II. Darstellung der Ausgangssubstanzen

Zur Darstellung von $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Cr$ und $(\pi\text{-}C_5H_5)_2V$ werden die entsprechenden wasserfreien Chloride $CrCl_3$ und VCl_3 mit NaC_5H_5 in THF umgesetzt[41,72].
$(\pi\text{-}C_5H_5)V(CO)_4$ erhält man durch Hochdrucksynthese aus $(\pi\text{-}C_5H_5)_2V$ und 260 atm CO und 55 atm H_2 bei 140° [72].
Die Darstellung des $(C_6H_6)_2V$ erfolgt nach Fischer und Kögler[55] durch 20-stündiges Kochen eines Gemisches aus Al-Pulver, $AlCl_3$, Benzol und einer Lösung von VCl_4 in Benzol am Rückfluß. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird mit Petroläther versetzt und mit einer wäßrigen NaOH-Lösung hydrolysiert. Die organische Phase wird nach der Trennung im Scheidetrichter abgezogen und der Rückstand im Vakuum sublimiert.

---

72) E.O. Fischer und S. Vigoureux, Chem. Ber. 91, 2205 (1958)

Während für die Darstellung von $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Ti(CO)_2$ eine benzolische Lösung von NaC_5H_5 und $TiCl_4$ mit CO unter 110 atm Druck bei 100° umgesetzt wird[61], erhält man das rote $(\pi\text{-}C_5H_5)_2TiCl_2$ und das farblose $(\pi\text{-}C_5H_5)_2ZrCl_2$ durch Reaktion von $TiCl_4$ bzw. $ZrCl_4$ mit NaC_5H_5 in THF nach einer Vorschrift von Wilkinson und Birmingham[63].

Das für die Versuche benötigte Tripyridyl(2,2',2'') wird in einer sechsstufigen Synthese von der 2-Picolinsäure ausgehend dargestellt. Die Säure wird mit Äthanol verestert[73] und der entstandene Picolinsäureäthylester analog der Claisenschen Esterkondensation zum 2-Piconylessigester umgesetzt[74]. Dann wird mit Formalin und NH_3 der mittlere Ring aufgebaut, wobei zunächst 3,5-Dicarbäthoxy-1,4-dihydro-2,6-di(2-pyridyl)-pyridin entsteht[75]. Anschließend wird der mittlere Ring dehydriert. Nach der Verseifung des Esters zur Dicarbonsäure und deren Decarboxylierung erhält man das Tripyridyl(2,2',2''). Es wird aus wenig Cyclohexan umkristallisiert und durch seinen Schmelzpunkt auf Reinheit geprüft (Smp. 87,5°).

---

73) I.P. Wibaut, Rec. 45, 663(1927)
74) H. Gilman und H. Broadbent, J. Amer. chem. Soc. 70, 2755(1948)
75) F.H. Case und W. Butte, J. org. Chem. 26, 4415-18 (1961)

1,2-Bis(diphenylphosphin)äthan und 1,1,1-Tris(diphenylphosphinmethylen)äthan erhält man, wenn man das bei der Umsetzung von PPh_3 mit Na in flüss. NH_3 neben NaPh entstehende, rote, $NaPPh_2$ mit $ClCH_2-CH_2Cl$[76] bzw. mit $CH_3-C(CH_2Cl)_3$[77] zur Reaktion bringt.

76) J. Chatt und F.A. Hart, J. chem. Soc.(London) 1960, 1378
77) W. Hewertson und H.R. Watson, J. chem. Soc.(London) 1962, 1490

III. Substitutionsreaktionen an Dicyclopentadienyl-verbindungen des Chroms und Vanadins

1. Umsetzungen von $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Cr$ mit N-Liganden und KCN

α) mit bipy

Einwaage: 201 mg(1,105 mMol)$(\pi\text{-}C_5H_5)_2Cr$ und
792 mg(5,07 mMol) bipy($C_{10}H_8N_2$)
(Molverhältnis 1 : 4,6)

Lösungsmittel: 20 ml Cyclohexan

Reaktionstemperatur: 60°

Reaktionsszeit: 48 Stunden

Nach dem Absaugen (G4-Fritte) des schwerlöslichen $Cr(bipy)_3$, das wegen der niedrigen Bildungstemperatur in sehr feiner Verteilung vorliegt und daher extrem pyrophor ist, wird das überschüssige bipy mit Benzol herausgewaschen.

Ausbeute: 427 mg (74,3% d. Th.)

$Cr(C_{10}H_8N_2)_3$ (520,58)

Ber.: Cr 9,99 C 69,22 H 4,65 N 16,14

Gef.: Cr10,01 C 70,01 H 4,91 N 15,64

Magnetische Messung nach Gouy:

diamagnetisch

β) mit phen

Einwaage: 322 mg(1,77 mMol) $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Cr$ und
1,5 g(8,33 mMol) phen($C_{12}H_8N_2$)
(Molverhältnis 1 : 4,7)

Lösungsmittel: 20 ml Cyclohexan

Reaktionstemperatur: 60°

Reaktionszeit: 48 Stunden

Nicht umgesetztes phen wird mit heißem Benzol herausgelöst. $Cr(phen)_3$ ist pyrophor.

Ausbeute: 648 mg (61,9% d. Th.)

$Cr(C_{12}H_8N_2)_3$ (592,63)

Ber.: Cr 8,78 C 72,96 H 4,08 N 14,18

Gef.: Cr 8,99 C 73,69 H 3,82 N 13,65

Magnetische Messung nach Gouy:

diamagnetisch

γ) mit tripy

Einwaage: 97 mg(0,53 mMol)(π-$C_5H_5)_2Cr$ und
350 mg(1,5 mMol) tripy($C_{15}H_{11}N_3$)
(Molverhältnis 1 : 2,8)

Lösungsmittel: 20 ml Cyclohexan

Reaktionstemperatur: 60°

Reaktionszeit: 48 Stunden

Überschüssiges tripy wird mit heißem Cyclohexan ausgewaschen.

Ausbeute: 203 mg (73,7% d. Th.)

$Cr(C_{15}H_{11}N_3)_2$ (518,59)

Ber.: Cr 10,04 C 69,36 H 4,32 N 16,28

Gef.: Cr 10,12 C 68,74 H 4,14 N 16,19

Magnetische Messung nach Gouy:

diamagnetisch

δ) mit KCN

Einwaage: 150 mg(0,82 mMol)(π-$C_5H_5)_2Cr$ und
1,2 g(18,5 mMol) KCN
(Molverhältnis 1 : 22,5)

Lösungsmittel: 30 ml flüss NH_3

Reaktionstemperatur: 20^0

Reaktionszeit: 2 Stunden

Das gebildete $K_4[Cr(CN)_6]$ wird nach dem Abdampfen des flüss. NH_3 auf einer G3-Ammoniakfritte 5-6 mal mit je 20-30 ml flüss. NH_3 gewaschen, wobei das entstandene KC_5H_5 und das im Überschuß verwendete KCN in Lösung gehen. Der grüne Rückstand wird 2 Stunden am Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 230 mg (77,0% d. Th.)

$K_4[Cr(CN)_6]$ (364,52)

Ber.: K 42,90 Cr 14,26 C 19,77 N 23,06

Gef.: K 42,71 Cr 14,07 C 19,44 N 23,30

Magnetische Messung nach Gouy:

$\chi_g = 11{,}8 \cdot 10^{-6} cm^3 g^{-1}$

$\mu_{eff} = 3{,}20$ B.M.

2. Umsetzungen von Cyclopentadienyl-Komplexen des Vanadins mit N- und P-Liganden, sowie mit KCN

a) Umsetzungen von $(\pi\text{-}C_5H_5)_2V$ mit N-Liganden und KCN

α) mit bipy

Einwaage: 260 mg(1,44 mMol) $(\pi\text{-}C_5H_5)_2V$ und
1,05g(6,7 mMol) bipy($C_{10}H_8N_2$)
(Molverhältnis: 1 : 4,66)

Lösungsmittel: 30 ml Cyclohexan

Reaktionstemperatur: 170^0

Reaktionszeit: 24 Stunden

Die permanganatfarbenen Kristalle, die sich in Benzol mit tiefblauer Farbe lösen, werden nach dem Absaugen auf einer G3-Fritte und Auswaschen des überschüssigen bipy mit heißem Benzol in analysenreiner Form erhalten.

Ausbeute: 520 mg (69,6% d. Th.)

$V(C_{10}H_8N_2)_3$ (519,52)

Ber.: V 9,82 C 69,41 H 4,61 N 16,18

Gef.: V 9,69 C 70,14 H 4,18 N 16,41

Leitfähigkeit in THF:

außerhalb des Meßbereichs

Magnetische Messung nach Gouy:

$\chi_g = 2{,}58 \cdot 10^{-6} cm^3 g^{-1}$

$\mu_{eff} = 1{,}79$ B.M.

β) mit phen

Einwaage: 177 mg(0,98 mMol)$(\pi\text{-}C_5H_5)_2V$ und
880 mg(4,9 mMol) phen($C_{12}H_8N_2$)
(Molverhältnis 1 : 5)

Lösungsmittel: 30 ml Cyclohexan

Reaktionstemperatur: 150°

Reaktionszeit: 12 Stunden

$V(phen)_3$ entsteht in schönen, schwarzgrünen Kristallen, wenn nach dem Filtrieren das im Überschuß vorliegende phen mit heißem Benzol herausgelöst wird. $V(phen)_3$ löst sich in Benzol und THF mit violettbrauner Farbe.

Ausbeute: 490 mg (84,5% d. Th.)

$V(C_{12}H_8N_2)_3$ (591,59)

Ber.: V 8,61 C 73,07 H 4,07 N 14,25

Gef.: V 8,83 C 73,24 H 4,05 N 13,65

Leitfähigkeit in THF:

außerhalb des Meßbereichs

Magnetische Messung nach Gouy:

$\chi_g = 2{,}54 \cdot 10^{-6} cm^3 g^{-1}$

$\mu_{eff} = 1{,}89$ B.M.

γ) mit tripy

Einwaage: 276 mg(1,525 mMol)$(\pi\text{-}C_5H_5)_2V$ und
931 mg(4 mMol) tripy($C_{15}H_{11}N_3$)
(Molverhältnis 1 : 2,6)

Lösungsmittel: 30 ml Cyclohexan

Reaktionstemperatur: 120°

Reaktionszeit: 10 Stunden

Nach dem Waschen mit Benzol und Cyclohexan erhält man $V(tripy)_2$ in schwarzen Nadeln mit starkem Oberflächenglanz.

Ausbeute: 645 mg (81,8% d. Th.)

$V(C_{15}H_{11}N_3)_2$ (517,49)

Ber.: V 9,84 C 69,63 H 4,28 N 16,24

Gef.: V 9,99 C 69,10 H 4,05 N 15,92

Leitfähigkeit in THF:

außerhalb des Meßbereichs

Magnetische Messung nach Gouy:

$\chi_g = 3{,}025 \cdot 10^{-6} cm^3 g^{-1}$

$\mu_{eff} = 1{,}93$ B.M.

β) mit KCN in flüss. NH_3

Einwaage: 267 mg(1,48 mMol)(π-C_5H_5)$_2$V und
1,2 g(18,5 mMol) KCN
(Molverhältnis 1 : 12,5)

Lösungsmittel: 30 ml flüss. NH_3

Reaktionstemperatur: 60°

Reaktionszeit: 10 Stunden

Nach beendeter Reaktion wird das gebildete $K_4[V(CN)_6]$ nach dem Abdampfen des flüss. NH_3 auf einer G3-Ammoniakfritte 5-6 mal mit je 20-30 ml flüss. NH_3 gewaschen, wobei gleichzeitig das KC_5H_5 und das im Überschuß verwendete KCN in Lösung gehen. Der gelbbraune Rückstand wird 2 Stunden am Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 432 mg (80,5% d. Th.)

$K_4[V(CN)_6]$ (363,46)

Ber.: K 43,03 V 14,02 C 19,83 N 23,12

Gef.: K 43,25 V 14,05 C 19,75 N 23,28

Magnetische Messung nach Gouy:

$\chi_g = 17{,}68 \cdot 10^{-6} cm^3 g^{-1}$

$\mu_{eff} = 3{,}91$ B.M.

b) Umsetzungen von (π-C_5H_5)$V(CO)_4$ mit N-Liganden

α) mit bipy

Einwaage: 353 mg(1,55 mMol)(π-C_5H_5)$V(CO)_4$ und
1,0 g(6,4 mMol) bipy($C_{10}H_8N_2$)
(Molverhältnis 1 : 4,1)

Lösungsmittel: 30 ml Cyclohexan

Reaktionstempeatur: 150°

Reaktionszeit: 7 Tage

Gasanalyse: 133,0 ml CO entspr. 3,83 Mol/Mol (π-C_5H_5)$V(CO)_4$
(theor.: 4 Mol)

Überschüssiges bipy wird mit warmem Benzol ausgewaschen.

Ausbeute: 621 mg (77,3% d. Th.)

$V(C_{10}H_8N_2)_3$ (519,52)

Ber.: V 9,82 C 69,41 H 4,61 N 16,18

Gef.: V 9,52 C 69,55 H 4,52 N 16,20

β) <u>mit phen</u>

Einwaage: 401 mg(1,76 mMol)(π-C_5H_5)$V(CO)_4$ und
1,3 g(7,23 mMol) phen($C_{12}H_8N_2$)
(Molverhältnis 1 : 4,1)

Lösungsmittel: 30 ml Cyclohexan

Reaktionstemperatur: 150°

Reaktionszeit: 2 Tage

Gasanalyse: 156,0 ml CO entspr. 3,95 Mol/Mol(π-C_5H_5)$V(CO)_4$
(theor.: 4 Mol)

Überschüssiges phen wird mit heißem Benzol ausgewaschen.

Ausbeute: 841 mg (81% d. Th.)

$V(C_{12}H_8N_2)_3$ (591,59)

Ber.: V 8,61 C 73,07 H 4,07 N 14,25

Gef.: V 8,80 C 73,66 H 3,89 N 13,88

γ) mit tripy

Einwaage: 214 mg(0,94 mMol)(π-C_5H_5)V(CO)$_4$ und
500 mg(2,14 mMol) tripy($C_{15}H_{11}N_3$)
(Molverhältnis 1 : 2,3)

Lösungsmittel: 30 ml Cyclohexan

Reaktionstemperatur: 120°

Reaktionszeit: 10 Stunden

Gasanalyse: 81 ml CO entspr. 3,85 Mol/Mol (π-C_5H_5)V(CO)$_4$
(theor.: 4 Mol)

Nach dem Auswaschen des überschüssigen tripy mit Cyclohexan fällt V(tripy)$_2$ analysenrein an.

Ausbeute: 312 mg (64,3% d. Th.)

V($C_{15}H_{11}N_3$)$_2$ (517,49)

Ber.:	V 9,84	C 69,63	H 4,28	N 16,24
Gef.:	V 9,69	C 69,60	H 4,10	N 16,68

c) Umsetzungen von (C_6H_6)$_2$V mit N-Liganden

α) mit bipy

Einwaage: 234 mg(1,13 mMol)(C_6H_6)$_2$V und
935 mg(6 mMol) bipy($C_{10}H_8N_2$)
(Molverhältnis 1 : 5,3)

Lösungsmittel: 30 ml Cyclohexan

Reaktionstemperatur: 190°

Reaktionszeit: 12 Stunden

Die Aufarbeitung erfolgt, wie unter III. 2. a)α) beschrieben.

Ausbeute: 376 mg (64,2% d. Th.)

V($C_{10}H_8N_2$)$_3$ (519,52)

Ber.:	V 9,82	C 69,41	H 4,61	N 16,18
Gef.:	V 9,68	C 69,01	H 4,41	N 16,08

β) mit phen

Einwaage: 203 mg(0,98 mMol)$(C_6H_6)_2V$ und
889 mg(4,9 mMol) phen$(C_{12}H_8N_2)$
(Molverhältnis 1 : 6)

Lösungsmittel: 30 ml Cyclohexan

Reaktionstemperatur: 190°

Reaktionszeit: 24 Stunden

Die Aufarbeitung erfolgt wie unter III. 2. a)α) beschrieben.

Ausbeute: 462 mg (79,6% d. Th.)

$V(C_{12}H_8N_2)_3$ (591,59)

Ber.: V 8,61 C 73,07 H 4,07 N 14,25

Gef.: V 8,76 C 72,40 H 2,93 N 13,76

γ) mit tripy

Einwaage: 182 mg(0,88 mMol) $(C_6H_6)_2V$ und
480 mg(2,06 mMol) tripy$(C_{15}H_{11}N_3)$
(Molverhältnis 1 : 2,3)

Lösungsmittel: 30 ml Cyclohexan

Reaktionstemperatur: 120°

Reaktionszeit: 12 Stunden

Die Aufarbeitung erfolgt, wie unter III. 2. a)α) beschrieben.

Ausbeute: 387 mg (85,0% d. Th.)

$V(C_{15}H_{11}N_3)_2$ (517,49)

Ber.: V 9,84 C 69,63 H 4,28 N 16,24

Gef.: V 9,87 C 69,42 H 4,18 N 16,48

Magnetische Messung nach Gouy:

$\chi_g = 2{,}75 \cdot 10^{-6} cm^3 g^{-1}$

$\mu_{eff} = 1{,}84$ B.M.

d) Umsetzungen von $(\pi\text{-}C_5H_5)V(CO)_4$ mit P-Liganden

α) Darstellung von $(\pi\text{-}C_5H_5)V(CO)_2DP$

Einwaage: 227 mg(0,995 mMol) $(\pi\text{-}C_5H_5)V(CO)_4$ und
1,6 g(4 mMol) DP($C_{26}H_{24}P_2$)
(Molverhältnis 1 : 4)

Lösungsmittel: 40 ml Benzol

Reaktionstemperatur: 120°

Reaktionszeit: 12 Stunden

Gasanalyse: 43,1 ml CO entspr. 1,93 Mol/Mol $(\pi\text{-}C_5H_5)V(CO)_4$
(theor.: 2 Mol)

Die dunkelrote Lösung von $(\pi\text{-}C_5H_5)V(CO)_2DP$ in Benzol wird im Vakuum auf die Hälfte eingeengt und tropfenweise mit Petroläther versetzt, bis die ersten, tiefroten, nur mäßig luftbeständigen Kristalle auszufallen beginnen. Zur Entfernung des nicht umgesetzten Liganden wird anschließend nochmals aus Benzol/Petroläther umgefällt. Nach dem Absaugen über einer G3-Stickstofffritte wird mehrmals mit kaltem Petroläther nachgewaschen. $(\pi\text{-}C_5H_5)V(CO)_2DP$ ist in Benzol, THF, Aceton, CCl_4, $CHCl_3$ und CH_2Cl_2 mit kirschroter Farbe leicht löslich.

Ausbeute: 289 mg (51% d. Th.)

$(\pi\text{-}C_5H_5)V(CO)_2\left[(C_6H_5)_2P\text{-}C_2H_4\text{-}P(C_6H_5)_2\right]$ (570,48)

Ber.: V 8,93 C 69,77 H 5,12 P 10,86

Gef.: V 8,95 C 70,13 H 4,50 P 10,71

Molekulargewichtsbestimmung: kryoskopisch in Benzol

Ber.: 570,48

Gef.: 551

Leitfähigkeit in Aceton: außerhalb des Meßbereichs

Magnetische Messung nach Gouy: diamagnetisch

β) Darstellung von $(\pi\text{-}C_5H_5)(OC)_3V(TP)V(CO)_2(\pi\text{-}C_5H_5)$

Einwaage: 366 mg(1,6 mMol) $(\pi\text{-}C_5H_5)V(CO)_4$ und
500 mg(0,8 mMol) TP $(CH_3\text{-}C\ CH_2\text{-}P(C_6H_5)_2\ _3)$ =
= $(C_{41}H_{39}P_3)$
(Molverhältnis 2 : 1)

Lösungsmittel: 40 ml Benzol

Reaktionstemperatur: 120°

Reaktionszeit: 7 Tage

Gasanalyse: 52 ml CO entspr. 1,45 Mol/Mol $(\pi\text{-}C_5H_5)V(CO)_4$,
entspr. 2,90 Mol/2 Mol $(\pi\text{-}C_5H_5)V(CO)_4$

Die Aufarbeitung erfolgt, wie unter III. 2. d)α) beschrieben. Die roten Kristalle sind an der Luft einige Zeit beständig und lösen sich leicht in Benzol, THF, Aceton, CCl_4, $CHCl_3$ und CH_2Cl_2 mit roter Farbe.

Ausbeute: 380 mg (47,9% d. Th.)

$V_2(C_5H_5)_2(CO)_5(C_{41}H_{39}P_3)$ (996,81)

Ber.: V 10,22 C 67,48 H 4,95 P 9,32

Gef.: V 10,01 C 67,68 H 4,35 P 9,06

Molekulargewichtsbestimmung: (kryoskopisch in Benzol)

Ber.: 996,81

Gef.: 918

Leitfähigkeit in Aceton: außerhalb des Meßbereichs

Magnetische Messung nach Gouy: diamagnetisch

IV. Substitutionsreaktionen an Titan-π-Komplexen

1. Umsetzungen von $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Ti(CO)_2$

a) Darstellung von $Ti(phen)_3$

Einwaage: 232 mg(0,99 mMol) $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Ti(CO)_2$ und
855 mg(4,75 mMol) phen ($C_{12}H_8N_2$)
(Molverhältnis 1 : 4,8)

Lösungsmittel: 30 ml Cyclohexan

Reaktionstemperatur: 160°

Reaktionszeit: 3 Tage

Gasanalyse: 43,5 ml CO entspr. 1,96 Mol/Mol $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Ti(CO)_2$

Nach dem Absaugen der violettschwarzen Kristalle über einer G3-Stickstofffritte wird das überschüssige phen mit heißem Benzol ausgewaschen und $Ti(phen)_3$ kurz am Hochvakuum getrocknet. Die Substanz ist in Benzol und THF mit violetter Farbe löslich.

Ausbeute: 431 mg (74% d. Th.)

$Ti(C_{12}H_8N_2)_3$ (588,53)

Ber.: Ti 8,14 C 73,47 H 4,11 N 14,28

Gef.: Ti 8,15 C 73,30 H 4,95 N 14,38

Leitfähigkeit in THF: außerhalb des Meßbereichs

Magnetische Messung nach Gouy: diamagnetisch

b) Darstellung von $Ti(tripy)_2$

Einwaage: 172 mg(0,75 mMol) $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Ti(CO)_2$ und
348 mg(1,5 mMol) tripy ($C_{15}H_{11}N_3$)
(Molverhältnis 1 : 2)

Lösungsmittel: 30 ml Cyclohexan

Reaktionstemperatur: 160°

Reaktionszeit: 3 Tage

Gasanalyse: 32 ml CO entspr. 1,94 Mol/MOl $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Ti(CO)_2$

Die Aufarbeitung erfolgt, wie unter IV. 1. a) beschrieben. $Ti(tripy)_2$ bildet schwarze Nadeln, die in Benzol und THF mit dunkelgrüner Farbe etwas löslich sind.

Ausbeute: 234 mg (61,7% d. Th.)

$Ti(C_{15}H_{11}N_3)_2$ (514,45)

Ber.:	Ti 9,31	C 70,04	H 4,31	N 16,34
Gef.:	Ti 9,35	C 70,10	H 5,00	N 16,00

Leitfähigkeit in THF: außerhalb des Meßbereichs

Magnetische Messung nach Gouy: diamagnetisch

2. Umsetzungen von $(\pi\text{-}C_5H_5)_2TiCl_2$

a) Darstellung von $(\pi\text{-}C_5H_5)Ti(bipy)Cl_2$

Einwaage: 705 mg(2,83 mMol) $(\pi\text{-}C_5H_5)_2TiCl_2$ und
1,9 g(12,2 mMol) bipy $(C_{10}H_8N_2)$
(Molverhältnis 1 : 4,3)

Lösungsmittel: 40 ml Benzol

Reaktionstemperatur: 160°

Reaktionszeit: 2 Tage

Die aus der roten Lösung von $(\pi\text{-}C_5H_5)_2TiCl_2$ ausgefallenen, dunkelblaugrün glänzenden, an der Luft längere Zeit beständigen Kristalle von $(\pi\text{-}C_5H_5)Ti(bipy)Cl_2$ werden über einer G3-Stickstofffritte abgesaugt und mit viel heißem Benzol gewaschen. Die Verbindung ist

nur spurenweise in polaren Lösungsmitteln, wie Methanol oder Acetonitril, mit blauer Farbe, in den übrigen Lösungsmitteln praktisch unlöslich.

Ausbeute: 451 mg (46,7% d. Th.)

$(\pi\text{-}C_5H_5)Ti(C_{10}H_8N_2)Cl_2$ (340,09)

Ber.: Ti 14,08 C 52,97 H 3,85 N 8,24 Cl 20,85

Gef.: Ti 14,31 C 53,20 H 4,38 N 8,24 Cl 20,60

Magnetische Messung nach Gouy:

$\chi_g = 4{,}32 \cdot 10^{-6} cm^3 g^{-1}$

$\mu_{eff} = 1{,}87$ B.M.

b) Darstellung von $Ti(phen)_2Cl_2$

Einwaage: 843,2 mg(3,4 mMol) $(\pi\text{-}C_5H_5)_2TiCl_2$ und
2,45 g(13,5 mMol) phen $(C_{12}H_8N_2)$
(Molverhältnis 1 : 4)

Lösungsmittel: 40 ml Benzol

Reaktionstemperatur: 160°

Reaktionszeit: 24 Stunden

Die Aufarbeitung erfolgt, wie unter IV. 2. a) beschrieben. $Ti(phen)_2Cl_2$ bildet violettschwarze Kristalle, die nur in polaren Lösungsmitteln, wie THF, Acetonitril und Äthanol wenig, in Wasser, Benzol und Petroläther nicht löslich sind. An der Luft ist die Verbindung längere Zeit beständig.

Ausbeute: 1080 mg (66,4% d. Th.)

$Ti(C_{12}H_8N_2)_2Cl_2$ (479,23)

Ber.: Ti 10,00 C 60,15 H 3,36 N 11,69 Cl 14,80

Gef.: Ti 10,30 C 60,30 H 3,45 N 12,10 Cl 14,40

Magnetische Messung nach Gouy:

$\chi_g = 1{,}26 \cdot 10^{-6} cm^3 g^{-1}$

$\mu_{eff} = 1{,}20$ B.M.

c) Darstellung von Ti(tripy)Cl_2

Einwaage: 204 mg(0,82 mMol) $(\pi\text{-}C_5H_5)_2TiCl_2$ und
397 mg(1,71 mMol) tripy $(C_{15}H_{11}N_3)$
(Molverhältnis 1 : 2,1)

Lösungsmittel: 30 ml Benzol

Reaktionstemperatur: 160°

Reaktionszeit: 12 Stunden

Die Aufarbeitung erfolgt, wie unter IV. 2. a) beschrieben. Die schwarzen Kristalle sind nur spurenweise in polaren Lösungsmitteln wie Wasser, Äthanol und Methanol mit brauner Farbe löslich. An der Luft sind sie längere Zeit beständig.

Ausbeute: 221 mg (76,5% d. Th.)

$Ti(C_{15}H_{11}N_3)Cl_2$ (352,08)

Ber.:	Ti 13,60	C 51,17	H 3,15	N 11,94	Cl 20,14
Gef.:	Ti 13,87	C 51,80	H 3,94	N 12,55	Cl 20,35

Magnetische Messung nach Gouy:

$\chi_g = 8{,}77 \cdot 10^{-6} cm^3 g^{-1}$

$\mu_{eff} = 2{,}71$ B.M.

V. Substitutionsreaktionen an $(\pi\text{-}C_5H_5)_2ZrCl_2$

a) Darstellung von $Zr(phen)_3Cl_2$

Einwaage: 316 mg(1,08 mMol) $(\pi\text{-}C_5H_5)_2ZrCl_2$ und
1,07 g(5,94 mMol) phen ($C_{12}H_8N_2$)
(Molverhältnis 1 : 5,5)

Lösungsmittel: 30 ml Benzol

Reaktionstemperatur: 170°

Reaktionszeit: 2 Tage

Die schwarzroten, relativ luftbeständigen Kristalle, werden auf einer G3-Stickstofffritte mehrmals mit heißem Benzol gewaschen. $Zr(phen)_3Cl_2$ ist relativ leicht in Methanol, etwas weniger in Äthanol und Wasser mit tiefroter Farbe löslich. In allen übrigen Lösungsmitteln ist es unlöslich.

Ausbeute: 530 mg (69,9% d. Th.)

$Zr(C_{12}H_8N_2)_3Cl_2$ (702,76)

Ber.: Zr 12,98	C 61,53	H 3,44	N 11,96	Cl 10,10
Gef.: Zr 13,09	C 61,06	H 3,80	N 11,80	Cl 10,30

Leitfähigkeit in Methanol: 4,8 mg $Zr(phen)_3Cl_2$ in 20,06 ml Methanol

$$\varkappa_{20^\circ} = 0{,}532 \cdot 10^{-4}\,\Omega^{-1}\,cm^{-1}$$

$$V = 2937\ l \cdot Mol^{-1}$$

$$\mu = 156{,}2\,\Omega^{-1}\,cm^2\,Mol^{-1}$$

Magnetische Messung nach Gouy:

Die Substanz zeigt Diamagnetismus mit sehr geringen Anteilen an ferromagnetischen Verunreinigungen.

b) Darstellung von $Zr(tripy)_2Cl_2$

Einwaage: 162 mg(0,56 mMol) $(\pi\text{-}C_5H_5)_2ZrCl_2$ und
270 mg(1,16 mMol) tripy ($C_{15}H_{11}N_3$)
(Molverhältnis 1 : 2,07)

Lösungsmittel: 30 ml Benzol

Reaktionstemperatur: 230°

Reaktionsdauer: 7 Tage

Die Aufarbeitung erfolgt, wie unter V. a) beschrieben. Die schwarzen Kristalle von $Zr(tripy)_2Cl_2$ sind in Methanol weniger löslich als $Zr(phen)_3Cl_2$. Es tritt lediglich eine schwache blaugrüne Färbung auf.

Ausbeute: 219 mg (62,3% d. Th.)

$Zr(C_{15}H_{11}N_3)_2Cl_2$ (628,67)

Ber.:	Zr 14,51	C 57,32	H 3,53	N 13,37	Cl 11,28
Gef.:	Zr 14,79	C 57,00	H 3,75	N 13,50	Cl 11,00

Magnetische Messung nach Gouy:

$Zr(tripy)_2Cl_2$ zeigt Diamagnetismus. Die Substanz ist allerdings auf Grund der extrem hohen Reaktionstemperatur von 230° wahrscheinlich mit äußerst geringen Anteilen von metallischem Zirkon verunreinigt.

Z U S A M M E N F A S S U N G

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Darstellung von neuen oder bereits bekannten Metall-Komplexen niederer Oxydationsstufen der VI., V. und IV. Nebengruppe durch Substitution von π-Cyclopentadienyl-Metall-Verbindungen durch verschiedene N- und P-Liganden.

Im ersten Teil der Untersuchungen wird gezeigt, daß sich $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Cr$, $(\pi\text{-}C_5H_5)_2V$ und $(\pi\text{-}C_5H_5)V(CO)_4$ mit den N-Liganden Bipyridyl(2,2')(bipy), 1,10-Phenanthrolin(phen) und Tripyridyl(2,2',2'')(tripy) unter Reduktion der betreffenden Zentralatome zu den jeweiligen "Elementkomplexen" $M(bipy)_3$, $M(phen)_3$ und $M(tripy)_2$ (M = Cr,V) umsetzen. Bei den Reaktionen von $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Cr$ und $(\pi\text{-}C_5H_5)_2V$ mit Lösungen von KCN in flüssigem NH_3 erhält man dagegen die betreffenden Hexacyanometallate(+II) $K_4\left[M(CN)_6\right]$ (M = Cr,V), d.h. in diesen Fällen bleibt die Oxydationszahl +II des Chroms bzw. Vanadins unverändert.

Im Gegensatz hierzu reagiert $(\pi\text{-}C_5H_5)V(CO)_4$ mit den di- und tritertiären Phosphinen 1,2-Bis(diphenylphosphin)-äthan (DP) und 1,1,1-Tris(diphenylphosphinmethylen)äthan (TP) unter CO-Substitution zu den bisher unbekannten, kryptonkonfigurierten, diamagnetischen Verbindungen $(\pi\text{-}C_5H_5)V(CO)_2DP$ bzw. $(\pi\text{-}C_5H_5)(OC)_3V(TP)V(CO)_2(\pi\text{-}C_5H_5)$. Im letzteren Fall fungiert der P-Ligand unter Bildung eines zweikernigen Komplexes gleichzeitig ein- und zweizähnig, was aus dem Molekulargewicht und dem IR-Spektrum

eindeutig hervorgeht.

Der zweite Teil der Arbeit beschäftigt sich mit dem Verhalten verschiedener π-Cyclopentadienyl-Titan-Komplexe gegenüber den N-Heterocyclen bipy, phen und tripy. Während durch Umsetzung von $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Ti(CO)_2$ mit phen und tripy die neuen, diamagnetischen Titan(0)-Verbindungen $Ti(phen)_3$ und $Ti(tripy)_2$ erhalten werden, erfolgt beim $(\pi\text{-}C_5H_5)_2TiCl_2$ partielle bzw. vollständige Substitution der C_5H_5-Gruppen durch diese N-Liganden unter Bildung neuer Titan(+III)- bzw. Titan(+II)-Verbindungen:

$$(\pi\text{-}C_5H_5)_2\overset{+IV}{Ti}Cl_2 + bipy \longrightarrow (\pi\text{-}C_5H_5)\overset{+III}{Ti}(bipy)Cl_2 + \{C_5H_5\cdot\}$$

$$(\pi\text{-}C_5H_5)_2\overset{+IV}{Ti}Cl_2 + 2phen \longrightarrow \overset{+II}{Ti}(phen)_2Cl_2 + 2\{C_5H_5\cdot\}$$

$$(\pi\text{-}C_5H_5)_2\overset{+IV}{Ti}Cl_2 + tripy \longrightarrow \overset{+II}{Ti}(tripy)Cl_2 + 2\{C_5H_5\cdot\}$$

Der analog zusammengesetzte Zirkon-Komplex $(\pi\text{-}C_5H_5)_2ZrCl_2$ reagiert mit phen und tripy ebenfalls unter Reduktion des Metalls zu den beiden bisher noch nicht bekannten Zr(+II)-Verbindungen $Zr(phen)_2Cl_2$ und $Zr(tripy)_2Cl_2$, die auf Grund von Leitfähigkeitsmessungen in Lösung weitgehend ionogen vorliegen.

Die Strukturen der neuen Verbindungen werden an Hand ihrer IR-Spektren diskutiert.

L e b e n s l a u f

Hermann B r a n d l
geboren am 26. Juli 1938 in Ansbach
als Sohn des Geschäftsführers Max Brandl
und seiner Ehefrau Klara, geb. Wirth.
Seit dem 12. August 1966 verheiratet.

Schulbildung und Studium:
1944 - 1945 Volksschule in Allersberg b. Nürnberg
1945 - 1948 Volksschule in Nürnberg
1948 - 1958 Oberrralschule an der Löbleinstraße
in Nürnberg, Reifezeugnis dieser Schule
vom 17. Juli 1958
Seit dem Wintersemester 1958/59 Studium der Chemie an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg.

Diplomchemiker-Vorexamen am 4. Juli 1961
Diplomchemiker-Hauptexamen am 20. Juli 1964
Diplomarbeit vom Mai 1963 - Juli 1964:
"Zur Kenntnis der Reaktionsweisen der Tricarbonyl-tricyanometallate(0) des Molybdäns und Wolframs."

Vom 1. Juli 1963 bis 30. April 1965 wissenschaftliche Hilfskraft, seit 1. Mai 1965 Verwalter einer wissenschaftlichen Assistentenstelle am Institut für Anorganische Chemie II der Universität Erlangen-Nürnberg.

Bamberger Fotodruck · Rudolf Rodenbusch